Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

ТЯЖЕЛЫЕ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Москва
2009

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ имени В.В. ДОКУЧАЕВА

Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

ТЯЖЕЛЫЕ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Москва
2009

ББК 40.3
В62
УДК 631.41
Рецензент доктор биологических наук Д.Л.Пинский.
Ю.Н. Водяницкий
В62. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009.

В монографии отражены преимущества методов исследования форм тяжелых элементов в почвах. Химические элементы разделяются на тяжелые и сверхтяжелые по величине их атомной массы. Обобщены современные данные по химии и минералогии тяжелых металлов и металлоидов (Cr, Mn, Zn, As, Sb, Se) и сверхтяжелых металлов (Pb, Hg, Ba, La, Ce) в почвах. Выявлено действие редокс условий на поведение в почвах тяжелых металлов и металлоидов. Приведены новые данные о содержании бария, лантана и церия в почвах ряда регионов России.

ББК П03

ISBN

Посвящается моей жене
Елене Викторовне Прокопович

ВВЕДЕНИЕ

Изучению тяжелых металлов в почвах посвящено множество работ. Подробно изучены техногенные источники тяжелых металлов. В почвах чаще всего анализируется валовое содержание основных металлов (Большаков и др., 1993; Орлов и др., 2002). Но оценить опасность загрязнения на основе определения только валового содержания не возможно. Токсическое действие поллютантов зависит от их форм, степени окисления элемента с переменной валентностью, характера закрепления металлов минеральными и органическими носителями и др. Среди носителей тяжелых металлов основную роль играют гумусовые вещества и глинистые минералы, а также оксиды марганца и железа. Последние выполняют важную роль в фиксации тяжелых металлов такими новообразованиями, как Fe-Mn ортштейны (Водяницкий, 2005а).

Изучение тяжелых металлов в последние годы идет в двух направлениях. Одно из них – интенсивное, другое – экстенсивное. Первое заключается в углублении и развитии представлений о химии и минералогии тяжелых металлов. Традиционно их формы в почвах анализировали косвенно, с помощью химического анализа и последующего привлечения методов термодинамического расчета (Горбатов, 1988; Пинский, 1997). Но в последние полтора десятка лет наблюдается заметный прорыв в химии и минералогии тяжелых металлов и металлоидов, обеспеченный развитием прямых методов анализа их форм в почвах с применением синхротронной рентгеновской техники. Именно с ее помощью получена важнейшая информация о формах тяжелых металлов в почвах. Пока интенсивный, углубленный анализ тяжелых металлов почвоведам мало известен. В современном учебнике «Химия почв» (Орлов и др., 2005) ни слова не говорится о синхротронной рентгеновской технике. Материалы, относящиеся к тяжелым металлам и металлоидам, сконцентрированы в этой книге в главе «Микроэлементы и химическое загрязнение почв», написанной по-старинке. В ней делается упор на весьма неопределенные данные об образовании устойчивых ассоциатов металлов с гидроксидами, сульфатами, карбонатами и фосфатами. Между тем суммарный учет всех этих ассоциатов при расчете растворимости соединений тяжелых металлов представляет весьма не простую задачу. Главное, что реальные соединения тяжелых металлов в почвах оказались совсем не теми, которые получены при термодинамическом расчете фаз. Это относится к цинку, свинцу и другим тяжелым металлам. Таким образом, химики почв не поспевают за стремительным, интенсивным прогрессом в изучении форм тяжелых металлов и металлоидов в почвах.

Второе, экстенсивное направление выражается в расширении набора анализируемых тяжелых металлов. Причем это расширение идет за счет малоизученных элементов с большой атомной массой. Сейчас группа тяжелых металлов слишком велика и включает элементы, сильно различающиеся по свойствам. Для удобства изучения было бы желательно разделить их на две примерно одинаковые по объему группы: собственно тяжелых и сверхтяжелых, начиная с Cs. Тогда становится виден дисбаланс в объеме информации, полученной почвоведами для элементов первой и второй групп. Если количество статей и книг, посвященных «традиционным» тяжелым металлам (Cu, Zn, Ni, Co и др.), измеряется многими сотнями, то данных по содержанию сверхтяжелых металлов, исключая хорошо изученные свинец, ртуть и уран, гораздо меньше. В частности, совершенно недостаточно изучены лантаниды, оказывающие сильное влияние на свойства почв (Переломов, 2007). Уже по этой причине удобно выделить категорию сверхтяжелых металлов, как объект пристального внимания почвоведов в ближайшем будущем. Впрочем, для этого разделения элементов есть и более фундаментальные причины. Некоторым из малоизученных сверхтяжелых металлов уделено внимание в настоящей книге.

В последних монографиях: «Изучение тяжелых металлов в почвах» (Водяницкий, 2005а) и «Тяжелые металлы и металлоиды в почвах» (Водяницкий, 2008а) – автор попытался отразить

современные данные о составе и поведении тяжелых металлов и металлоидов в почвах. Но прогресс идет настолько быстро, что не все важные материалы вошли в эти книги. Это потребовало нового обобщения, предлагаемого сейчас читателю. Весьма желательно, чтобы эти новые материалы попали в такие учебные курсы ВУЗов, как «Химия почв», «Агрохимия», «Геохимия» и «Почвоведение», как можно быстрее.

Автор благодарит А.А. Васильева, А.В. Кожеву, Е.С. Лобанову, Н.С. Мергелова и А.Н. Чащина, предоставивших образцы для анализа, и рецензента Д.Л. Пинского – за полезные советы.

ЧАСТЬ I. РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЯЖЕЛЫЕ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ

Глава 1. СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ И СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Тяжелые металлы, как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения при высокой их концентрации. Тяжелыми принято считать металлы с атомной массой больше 50 (Орлов, 1985). Однако известные перечни тяжелых металлов не точны. Количество тяжелых металлов обычно не уточняют: пишут расплывчато «более 40 химических элементов» (Орлов и др., 2002). Хотя приводят список из 19 элементов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, W, Hg, Tl, Pb, Bi (Орлов и др., 2002). В этом списке металлов нет бария, лантанидов, урана, а есть сурьма, которая является металлоидом. Почвоведы обычно включают в этот список мышьяк, который также является металлоидом (Садовникова, Зырин, 1985; Ильин, Сысо, 2001).

Целесообразно к группе тяжелых металлов присоединить и тяжелые металлоиды (полуметаллы). Тогда в группу природных тяжелых металлов и металлоидов войдут все элементы, начиная с ванадия, с атомным номером (Z) равным 23, т.е. все элементы таблицы Менделеева вплоть до урана, исключая галогены, образующие 17-ю группу, и благородные газы, образующие 18-ю группу, и не относящиеся к классу тяжелых металлов и металлоидов, а также металлы, не содержащие стабильных изотопов. Трансурановые элементы получены искусственно, и мы их не рассматриваем.

Оценка биофильности тяжелых и сверхтяжелых элементов

Некоторые из тяжелых металлов при низкой концентрации в почвах оказывают благотворное действие на растения, повышая их урожайность. В агрохимии эти металлы (Mn, Mo, Co, Zn, Cu) относят к группе полезных «микроэлементов» из-за очень низкой концентрации в растениях (Минеев, 2004). Но другая часть тяжелых металлов и металлоидов либо совершенно не нужна для роста растений, либо оказывает токсическое действие на растения уже при очень низких концентрациях. Другими словами, токсический порог этих элементов весьма низок и близок к нулю.

Очевидно, что различать эти группы тяжелых металлов и металлоидов необходимо, как для земледелия, так и для охраны почв. В чем же фундаментальное отличие химических элементов этих двух групп? Обратимся к таблице Адриано, отражающей влияние тяжелых металлов и металлоидов на физиологию растений (Adriano, 1986). Всего в этой таблице описано 16 тяжелых элементов. Из них шесть металлов (Co, Cu, Mn, Mo, V, Zn) необходимы для развития растений, а для десяти металлов и металлоидов (Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn, Tl, W) такая необходимость не выявлена. Чем же различаются эти две группы элементов? В первую очередь – величиной атомной массы. У шести элементов первой группы атомная масса варьирует от 51 до 96, составляя в среднем 65. У десяти элементов второй группы атомная масса изменяется от 52 до 207, достигая в среднем 132. Различие средних значений достоверно при вероятности 95%.

Более развернутую таблицу элементов приводит в своей книге В.А. Ковда (1985). Таблица основана на данных Спейделя и Агню (Speidel, Agnew, 1982) и скорректирована В.А. Ковдой. В таблице тяжелые химические элементы разделяются на влияющие положительно на рост растений и токсические. К первой группе относятся всего пять металлов: Mn, Fe, Cu, Zn и Mo, а ко второй – двадцать семь: Ge, Rb, Sr, Zr, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, редкие земли, т.е. лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), исключая прометий, не имеющий стабильных изотопов, а также Hg, Pb, Th, U. Странно, что в списке элементов второй группы отсутствуют Ni, и особенно As и Cr. Токсическим свойствам мышьяка и хрома посвящена обширная литература, обобщенная в монографиях (Водяницкий, 2005а; 2008а). Отметим также, что в последние годы получены данные о положительном действии некоторых лантанидов на нитрификационную способность почв и урожай культур (Иванов, 1997; Абашеева и др., 2005; Tyler, 2004а). Тем не менее, сохраним эту градацию и определим атомные массы элементов обеих групп. У элементов первой группы атомная масса варьирует

от 55 до 96, составляя в среднем 67. У элементов второй токсической группы атомная масса варьирует от 73 до 228, достигая в среднем 149. Различие средних значений достоверно при вероятности 99.8%. Очевидно, что в среднем элементы токсической группы гораздо более тяжелые, чем традиционные микроэлементы.

Свою градацию тяжелых микроэлементов по величине допустимого содержания в почве дает В.А. Ковда (1985). Наиболее опасными, с самыми низкими безвредными концентрациями (0.1-5 мг/кг), являются Cd, Hg и Se. Средняя атомная масса элементов этой группы высокая – 131. Менее опасными считают As, Pb, Cu и Sn, у которых безвредная концентрация 2-20 мг/кг. У этой группы средняя атомная масса снижается до 116. Еще выше уровень безвредных концентраций в почве (10-200 мг/кг) установлен для V, Ni, Zn и Cr. У этой группы элементов средняя атомная масса – 57.

Наконец, обратимся к данным по биологическому поглощению элементов растениями. В основе этих данных лежит коэффициент биологического поглощения (КБП), определяемый из отношения (Перельман, 1975):

$$КБП = Ci(\text{в золе растений}) / Ci(\text{в литосфере}),$$

где Ci – содержание i-ого элемента. Согласно Перельману (1975), по значениям КБП все элементы делятся на четыре группы. В первой группе – очень интенсивного накопления – находятся только легкие элементы. Во вторую группу – среднего и интенсивного накопления – попадают 3 тяжелых металла. Третью группу – среднего накопления и интенсивного захвата – составляют 9 тяжелых элементов и 2 сверхтяжелых. В четвертую группу – очень слабого и слабого захвата – входят 7 тяжелых элементов и 4 сверхтяжелых. Наиболее удобно судить о разнице в биофильности тяжелых и сверхтяжелых элементов по показателю КБП (табл. 1). У многих сверхтяжелых металлов КБП не определен, хотя содержание некоторых из них высоко (Самонова, 1992), и эти металлы в какой-то степени поступают из почвы в растения. В особенности это касается лантанидов.

Как видно из табл.1, у тяжелых элементов (n = 19) средний коэффициент биологического поглощения 5.6, тогда как у сверхтяжелых элементов (n = 6) он равен 0.63. Таким образом, биофильность двух групп элементов оказалась различной: отличие средних достоверно при вероятности 0.999.

Таблица 1. Средние коэффициенты биологического поглощения тяжелых и сверхтяжелых элементов (по Ткаличу, цит. по Перельману, 1975)

Тяжелые металлы и металлоиды		Сверхтяжелые металлы	
элемент	КБП	элемент	КБП
Ge	35.6	Ba	2.4
Mo	18.2	Pb	0.6
Ag	14.3	Cs	0.5
Zn	10.8	U	0.2
Mn	7.5	Th	0.04
Sr	6.7	Nb	0.02
Cu	4.2		
Ga	2.6		
Sn	2.0		
Ni	0.9		
Co	0.8		
V	0.7		
Rb	0.7		
As	0.2		
Fe	0.2		
Cd	0.1		
Sb	0.1		
Y	0.03		
Zr	0.03		
Среднее	5.6		0.63

В среднем, биофильность сверхтяжелых металлов гораздо ниже, чем тяжелых металлов и металлоидов. Таким образом, по своему физиологическому действию на растения тяжелые металлы и металлоиды статистически достоверно различаются в зависимости от своей массы.

Порог токсичности у самых тяжелых элементов ниже, чем у менее тяжелых. Несмотря на периодическое изменение свойств элементов, на биогенности сказывается роль массы элементов в широком интервале значений атомных номеров от 23 до 92.

Биологическое влияние фактора массы удобно проследить на примере изотопов одного и того же элемента. Доказана биологическая сепарация, основанная на предпочтении микроорганизмами легких изотопов ряда элементов. Так, сера имеет четыре изотопа, среди которых ^{32}S наиболее распространен в природе (95.02%). Другие изотопы – это ^{33}S (0.75%); ^{34}S (4.21%) и ^{36}S (0.02%) (Гринвуд, Эрншо, 2008). Среднее содержание в литосфере варьирует в разных объектах в зависимости от происхождения серы. Так, осадочные сульфиды обеднены тяжелым изотопом ^{34}S в пользу легкого изотопа ^{32}S за счет фракционирования серы в процессе бактериального восстановления до H_2S (Гринвуд, Эрншо, 2008). Аналогичные результаты получены в лаборатории при биологической редукции гидроксида железа (ферригидрита) бактериями *Shewanella algae* (Beard et al., 1999). В составе новообразованного Fe^{2+} доля тяжелого изотопа ^{56}Fe снизилась в пользу легкого изотопа ^{54}Fe по сравнению с исходным ферригидритом. Таким образом, живые существа предпочитают легкие изотопы многих элементов тяжелым. Этот пример на «микроуровне» иллюстрирует уменьшение биогенности при росте атомной массы элемента.

Разделение химических элементов на тяжелые и сверхтяжелые

Учитывая физиологическое различие, все тяжелые металлы и металлоиды будем разделять на просто тяжелые и сверхтяжелые. К последним мы относим группу металлов с аномально высокой атомной массой. Но где провести между ними границу?

Рассмотрим периодическую систему элементов Менделеева. В химии почв ее до сих пор используют в старой короткопериодной форме, где элементы делятся всего на 8 групп (Орлов, 1985; Орлов и др., 2005). На этой схеме графически отделить металлы от металлоидов неудобно, так как они не образуют компактной группы. В современном длиннопериодном варианте периодической системы (рекомендованным ИЮПАК) элементы разбиты уже на 18 групп (Гринвуд, Эрншо, 2008). В частности, выделена 17-я группа галогенов, а в 15- и 16-й группах элементы-металлоиды соседствуют. Эта форма периодической системы нагляднее, ее удобнее использовать для графической дифференциации элементов по их свойствам.

Обратимся к химической классификации элементов. В монографии Гринвуда и Эрншо (2008) все химические элементы делятся на легкие с атомной массой менее 200 и тяжелые, начиная с ртути (атомная масса 200.6). Согласно этой градации «свинец ($13 \cdot 10^{-4}$%) – самый распространенный из тяжелых элементов…» (Гринвуд, Эрншо, 2008. Т. 1, с. 348). Если сохранить выделение тяжелых металлов и металлоидов, принятое в почвоведении и агрохимии, т.е. начиная с V, то, следуя логике химиков, элементы, начиная с ртути следовало бы назвать «сверхтяжелыми». Но тогда группы «тяжелых» и «сверхтяжелых» металлов и металлоидов будут сильно различаться по объему выборки. В группу сверхтяжелых металлов и металлоидов попадает всего 5 наиболее распространенных в почвах элементов: таллий, свинец и висмут и актиниды: торий и уран. В то же время в группу распространенных тяжелых металлов и металлоидов попадет гораздо больше элементов – более 30.

Логично выделить группу сверхтяжелых металлов раньше, начиная с шестого периода периодической системы (с цезия), а не с его середины (с ртути). Уменьшив значение критической атомной массы с > 200 (Hg) до > 130 (Cs), мы одновременно уравняем группы сверхтяжелых металлов и тяжелых металлов и металлоидов по объемам выборки (рис. 1).

ТМ ТМД СТМ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
4					23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo		44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi		
			Л	58 Ce	59 Pr	60 Nd		62 Sm	63 Eu	64 Cd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			А	90 Th		92 U											

Рис. 1. Фрагменты длиннопериодной формы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, включающие тяжелые металлы (ТМ), тяжелые металлоиды (ТМД) и сверхтяжелые металлы (СТМ). Исключены Po, Fr, Ra, Ac, Pa – элементы, не имеющие стабильные изотопов. Л – лантаниды; А – актиниды.

Таким образом, к сверхтяжелым относим группу металлов с атомной массой > 130, т.е. начиная с Cs (Z = 55). Из перечня тяжелых металлов исключаем несущественный для почв элемент, не имеющий стабильных изотопов, – технеций (Tc). По той же причине из перечня сверхтяжелых металлов исключаем полоний (Po), франций (Fr), радий (Ra), актиний (Ac). Из сверхтяжелых актинидов остаются только торий и уран. Тогда в группе тяжелых металлов и металлоидов находится 27 элементов, а в группе сверхтяжелых металлов – 30.

Тяжелые металлы и металлоиды

Эта группа включает в основном металлы: от V (Z=23) до Sn (Z=50). Строго к категории металлоидов (полуметаллов) относят мышьяк и сурьму. Селен и теллур относятся к классу полупроводников (Гринвуд, Эрншо, 2008), поэтому включение их в группу металлоидов достаточно условно, хотя Д.С. Орлов (1985) считает Se металлоидом. На рис. 1 металлоиды занимают компактный «остров», включающий As и Sb в 15-й группе и Se и Te – в 16-й группе.

Тяжелые металлы и металлоиды изучены в целом относительно подробно (Ильин, Сысо, 2001). Особенно большое внимание уделяется загрязнению почв Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Sn, Mo, Cr, Mn. Содержание именно этих металлов заметно превышает фон в почвах промышленных городов России (Савич и др., 2007).

Исследование форм тяжелых металлов в почвах сопряжено с рядом трудностей. Традиционная рентгендифрактометрия часто оказывается бесполезной, так как не способна выявлять малое количество минералов этих металлов и устанавливать их связь с фазами-носителями. Просвечивающая электронная микроскопия, сопровождаемая микродифракцией электронов, позволяет выявить замещение тяжелыми металлами железа и марганца в составе их оксидов (Водяницкий, 2005а). Но микроскопия дает лишь качественную информацию. Она также предполагает диспергацию и сепарацию почвенного образца, что искажает реальные отношения между почвенными фазами.

Наиболее эффективно применение методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Методы синхротронной радиации, основанные на использовании ускорителей, сообщающих заряженным частицам огромную энергию, сейчас используются в различных отраслях науки, в том числе в почвоведении. В синхротронах, огромных сооружениях диаметром в сотни метров, элементарные частицы ускоряются в магнитном поле, образуя мощное рентгеновское излучение высокой яркости и чистоты.

В настоящее время методы синхротронной радиации позволяют изучать состав твердой фазы в микрообъеме, состояние окисления элементов с переменной валентностью, распределение тяжелых металлов и металлоидов в ненарушенных почвенных образцах и выявление характера их связи с фазами-носителями. Для этого используется рентгеновская микрофлуоресценция (µXRF), рентгеновская микродифракция (µXRD), анализ рентгеновских спектров вблизи полосы поглощения (XANES) и расширенный анализ тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS). Эта структурная техника имеет необходимую специализацию: чувствительность к слабоупорядоченным частицам и достаточную чувствительность для идентификации форм тяжелых металлов (Водяницкий, 2005а).

В книге подробно описаны соединения шести тяжелых металлов и металлоидов: хрома, марганца, цинка, мышьяка, сурьмы, селена, о которых собрано много информации.

Сверхтяжелые металлы

Как видно из рис. 1, эта группа включает барий, гафний, тантал, вольфрам, рений, осмий, иридий, платину, золото, а также почти все лантаниды, а среди актинидов – торий и уран; более тяжелые, трансурановые элементы получены искусственно и в природе не встречаются.

В целом распространенность в земной коре и почвах сверхтяжелых металлов (кроме Ba) ниже, чем тяжелых металлов и металлоидов, что отражает общую тенденцию – снижение доли элементов в литосфере по мере роста атомной массы. Сверхтяжелые металлы условно будем разделять на низкокларковые и высококларковые по границе 1 мг/кг.

Распространение сверхтяжелых металлов в почвах России изучено очень слабо, о чем справедливо пишет Переломов (2007). Еще хуже изучены химия и минералогия этих элементов в почвах.

Низкокларковые элементы, за некоторым исключением, не попадают в сферу интересов почвоведов, хотя с внедрением нейтронно-активационного анализа и атомно-эмиссионного метода, использующего индуктивно-связанную плазму, чувствительность анализа элементов резко возросла (Никонов и др., 1999; Практикум по агрохимии, 2001; Ефремова и др., 2003; Инишева, Езупенок, 2007). Исключение составляет давно изучаемый опасный низкокларковый металл ртуть (Мотузова, 1999).

В практическом отношении при изучении природных геохимических аномалий и загрязнения почв наибольшее значение имеют высококларковые сверхтяжелые металлы. Дадим перечень и среднее содержание 19 высококларковых сверхтяжелых металлов в земной коре и педосфере (табл. 2).

Таблица 2. Список высококларковых (>1 мг/кг) сверхтяжелых металлов и их среднее содержание (мг/кг) в земной коре (Гринвуд, Эрншо, 2008) и в педосфере в среднем из трех кларков (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1986)

Элемент	Земная кора	Педосфера	Элемент	Земная кора	Педосфера
Cs	2.6		Ho	1.3	0.69
Ba	390	500*	Er		2.3
La	35	34	Yb	3.1	2.8
Ce	66	43	Hf	2.8	Нет данных
Pr	9.1	7.3	Ta	1.7	»
Nd	40	32	W	1.2	»
Sm	7.0	5.2	Pb	13	»
Eu	2.1	1.3	Th	8.1	»
Gd	6.1	3.9	U	2.3	»
Dy	Нет данных	4.4	Нет данных		»

* Кларк элемента по Виноградову (цит. по Добровольскому, 2003).

Наиболее изучено содержание в почвах трех сверхтяжелых металлов: свинца, ртути и урана – что связано с их высокой опасностью.

Многие почвы загрязнены свинцом, особенно в городах с интенсивным автомобильным движением. Состав форм Pb широко варьирует, что объясняет различие его биологической

доступности в геохимических ландшафтах. Понимание зависимости между химической формой и биодоступностью элемента возможно только после полной, точной и прямой идентификации форм Pb. Для достижения этой цели недавно начали применять синхротронную рентгеновскую технику, включая расширенный анализ структуры спектров поглощения (EXAFS-спектроскопию) (Cotter-Howells et al., 1994; Manceau et al., 1996; Ostergren et al., 1999; Morin et al., 1999).

Поведение урана подробно изучено геохимиками. Максимальные концентрации урана ($n \cdot 10^{-6}$–$n \cdot 10^{-5}$ г/л) наблюдаются в водах сухих степей и пустынь. В засоленных почвах уран, мигрируя с восходящей капиллярной каймой от грунтовых вод при их растворении, осаждается совместно с легкорастворимыми солями. Образуется геохимическая зона испарительной аккумуляции урана в засоленных и такыровидных почвах (Перельман, 1975; Ковда, 1985).

В последние годы проблема загрязнения ураном стоит очень остро в связи с развитием атомной энергетики, поскольку возможна миграция U из складированных отходов урановых руд (Lovley, 1995). Важную роль играет переменная окисленность урана: основные степени окисления U(VI) и U(IV). Поведение урана в почвах активно изучается микробиологами. Уран (VI) под влиянием микроорганизмов или соответствующих энзимов редуцируется до U(IV), что повышает его подвижность, в дальнейшем уран выпадает в осадок в виде минерала уранинита U_3O_8 (Gorby, Lovley, 1992; Lovley, Phillips, 1992).

Из малоизученных элементов самое высокое содержание в почвах бария (500 мг/кг). Среди лантанидов наиболее высоко содержание в почвах церия, лантана и неодима. Определение содержания в Ba, La, Ce в почвах уже сейчас возможно простым и дешевым ретгенорадиометрическим методом (Савичев, Водяницкий, 2009). Определение содержания Nd требует определенной методической работы, но вполне осуществимо. Рассмотрим содержание низкокларковых сверхтяжелых металлов (табл. 3).

Таблица 3. Среднее содержание низкокларковых (<1 мг/кг) сверхтяжелых металлов в земной коре (Гринвуд, Эрншо, 2008) и педосфере (Переломов, 2007), мг/кг

Элемент	Земная кора	Педосфера	Элемент	Земная кора	Педосфера
Tb	1.2	0.68	Pt	0.01	Нет данных
Tm	0.5	0.39	Au	0.004	»
Lu	Нет данных	0.35	Hg	0.08	»
Re	0.0007	Нет данных	Tl	0.7	»
Os	0.005	»	Bi	0.008	»
Ir	0.001	Нет данных			

Среди сверхтяжелых металлов наибольшее внимание уделено ртути. Исследование ртути проводится пока преимущественно химическим путем. Химическое экстрагирование дает информацию о характере распределения форм ртути в почвах и имеет достаточно высокую чувствительность (0.5 мг/кг), что позволяет выявить степень загрязнения почв. Но метод последовательной химической экстракции имеет свои ограничения. Возможна трансформация частиц ртути в ходе экстракции, а также неспецифическое удаление Hg-фаз в ходе последовательных этапов экстракции (Barnett et al., 1997). Как и для других элементов, химическая экстракция, оперативно разделяющая частицы ртути, не способна точно их идентифицировать.

Особо важно изучение ртути в связи с образованием токсичных форм в гидроморфных условиях. Проблема актуальна для горных регионов, где часто сочетаются два фактора: концентрация ртутных руд и строительство гидроэлектростанций на горных реках (Мотузова, 1999). Соединения ртути из затопленных почв могут попасть в воду.

Остальные 10 низкокларковых сверхтяжелых металлов изучены в почвах совершенно недостаточно.

Проблемы изучения сверхтяжелых металлов в почвах. Таких проблем много. Не определено содержание большинства сверхтяжелых металлов во многих почвах. Это связано с ограниченными возможностями инструментальных методов, а также с низким содержанием многих металлов. В результате нет сведений о региональном фоне металлов на многих территориях, не выявлены положительные и отрицательные аномалии сверхтяжелых металлов в разных регионах, как это сделано для многих более изученных тяжелых металлов.

В настоящее время увеличивается поступление техногенных сверхтяжелых металлов в почву, в основном из двух источников. С одной стороны, они переносятся с отходами переработки руд цветных металлов. С другой стороны, с развитием техники расширяется добыча и целенаправленное использование сверхтяжелых металлов, в частности лантанидов. Последние сейчас применяются в качестве легирующих материалов при изготовлении стали, а также – катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах (Гринвуд, Эрншо, 2008). В связи с этим возможно поступление лантанидов в окружающую среду, в частности, в почву с аэральными выбросами заводов черной металлургии и со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов.

Не установлена величина ПДК для большинства сверхтяжелых металлов в почвах, хотя В.А. Ковда (1985) еще в 80-х годах указывал на токсичность многих сверхтяжелых металлов, включая большую группу лантанидов. Не изучены токсичность и поведение в почвах таких сверхтяжелых металлов, как Cs, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Bi. Об этом также в свое время писал В.А. Ковда (1985). За прошедшие годы, ситуация с этими металлами немного улучшилась, но не достаточно.

ГЛАВА 2. ТЕХНОФИЛЬНОСТЬ И ТЕХНОГЕННОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поступление того или иного тяжелого металла (металлоида) в окружающую среду, в частности в почву, зависит от многих факторов. Во-первых, больше поступают высококларковые элементы, чем низкокларковые. Во-вторых, имеет значение масштабы добычи элемента, и связанная с этим его дешевизна. Дешевые элементы в большем объеме попадают в окружающую среду, чем дорогие. В условиях увеличения техногенной нагрузки и распространения загрязнения на бывшие фоновые территории, становится важным установление доли антропогенных тяжелых металлов и металлоидов в изучаемой почве.

Существенную информацию для оценки глобальной загрязненности почв может нести предложенный А.И. Перельманом (1975) показатель технофильности элемента. Под технофильностью понималось отношение ежегодной добычи *i*-ого элемента Д*i*, в тоннах к его кларку К*i* в процентах, т.е. Д*i* / К*i* (т/%). Таким образом, у показателя технофильности имеется размерность, что не вполне корректно и создает неудобства при интерпретации результатов.

Технофильность тяжелых элементов

Усовершенствуем показатель технофильности элементов, исключив его размерность, приняв за технофильность долю ежегодной добычи (сокращенно О от «output») *i*-ого элемента от его массы в земной коре Mi. Масса земной коры хорошо известна и составляет $M = 2.8 \cdot 10^{19}$ т. Тогда технофильность элемента *Tf* представляет отношение ежегодной добычи *i*-ого элемента к его массе в земной коре Mi:

$$Tf = Oi / Mi = 100 \cdot Дi / (Кi \cdot M). \qquad (1)$$

Показатель *Tf* не имеет размерности. Переход к нему от показателя Перельмана достигается путем деления последнего на массу земной коры. Нами эти расчеты сделаны. Данные Перельмана отражают ситуацию с технофильностью на 60-е годы прошлого века *Tf*(60). Технофильность очень динамична. Нами подсчитаны более поздние значения технофильности (на отрезок времени 1988–1995 гг.) *Tf*(90) на основе данных, опубликованных в двухтомнике «Химия элементов» (Гринвуд, Эрншо, 2008). Рассчитано также отношение двух показателей *Tf*(90)/*Tf*(60), характеризующее динамику технофильности элементов за последнюю треть XX в.

Особый интерес представляет технофильность «новых элементов», эксплуатация которых началась в последние десятилетия XX в. Это относится в первую очередь к лантанидам, которые отсутствуют в сводке Перельмана.

Попытаемся подсчитать технофильность лантанидов. При этом придется преодолеть две трудности. Лантаниды используют без дифференциации (их не разделяют из-за близости физико-химических свойств), поэтому в статистических сводках дают суммарное содержание добытых металлов. Кроме того, их содержание приводят в расчете не на металлы, а на оксиды.

В качестве сырья лантанидов сейчас используют один минерал – бастнезит (фторокарбонат лантанидов) (Гринвуд, Эрншо, 2008). В его состав входят четыре наиболее распространенных лантанида: церий, лантан, неодим и празеодим – в порядке убывания, так же как их кларки в земной коре. Для этих лантанидов можно подсчитать усредненную технофильность. Что касается перевода оксидов в элемент, то они, кроме четырехвалентного церия, трехвалентны, и их оксиды представлены в виде Ln_2O_3. Допустив что в составе бастнезита соотношение Ce : La : Nb : Pr такое же, как в земной коре, подсчитаем средневзвешенную долю лантанидов в составе их оксидов, она равна ~0.83. Кларки Ce; La; Nb и Pr в земной коре составляют 6.6; 3.5; 4.0 и $0.9 \cdot 10^{-3}$ % (Гринвуд, Эрншо, 2008). Добыча бастнезита в 1995 г. составила $68 \cdot 10^3$ т в расчете на оксиды лантанидов (Гринвуд, Эрншо, 2008). Теперь можно рассчитать технофильность «среднего» распространенного лантанида:

$$Tf(Ln_{ср}) = (0.83 \cdot 68 \cdot 103 \cdot 100) : [(6.6 + 3.5 + 4 + 0.9) \cdot 10^{-3} \cdot 2.8 \times \times 1019] = 0.013 \cdot 10^{-9}.$$

Технофильность среднего лантанида из группы наиболее распространенных уступает технофильности таких металлов, как свинец, цинк, медь, никель и марганец, но превосходит технофильность стронция ($Tf = 0.0052 \cdot 10^{-9}$), хотя «промышленная история» последнего гораздо старше.

Динамика технофильности тяжелых элементов за последнюю треть XX века

Обратимся к табл. 4. Технофильность тяжелых элементов варьирует в широких масштабах: от десятков миллиардных долей массы литосферы (Sb, Au, Bi, Pb) до менее чем триллионных долей (Ge, Tl, Ga, Cs).

Вначале составим ряд технофильности тяжелых элементов по данным на 90-е годы. Он имеет вид:
Sb = Au > Bi > Pb > Te > Ag = Cd > Cu > Mo > Sn = Zn > Re > Cr > Se > As > W = Hg > Pd > Ni > Mn > Rh > Ir > Nb > Co > Ta > La = Ce =Pr = Nd > In > V > Sr > Ge > Tl > Ga > Cs.

Наиболее технофильны некоторые низкокларковые элементы: сурьма, золото, висмут. Среди среднекларковых элементов наиболее технофилен свинец.

Степень токсичности (и опасности) тяжелых элементов неодинакова. Согласно ГОСТу 17.4.102-83 (цит. по Большакову и др., 1999), тяжелые металлы и металлоиды делятся по опасности на три класса. Проранжируем технофильность элементов самой опасной первой группы. По технофильности элементы занимают первую половину общего ряда, т.е. высокотехнофильны, и распределяются в следующем порядке: Pb > Cd > Zn > Se > As > Hg. Таким образом, свинец и кадмий в силу большей технофильности представляют особую опасность для окружающей среды.

Таблица 4. Значения технофильности тяжелых элементов в 60-х годах *Tf*(60) по Перельману и в 90-х годах *Tf*(90) XX в. (10^{-9} от массы земной коры), а также изменение технофильности за этот период *Tf*(90)/*Tf*(60)

Z	Элемент	*Tf*(60)	*Tf*(90)	*Tf*(90)/*Tf*(60)	Z	Элемент	*Tf*(60)	*Tf*(90)	*Tf*(90)/*Tf*(60)
23	V	0.018	0.0078	4.3	49	In	0.0014	0.012	8.6
24	Cr	0.71	1.6	2.2	50	Sn	2.9	3.4	1.2
25	Mn	0.21	0.27	1.3	51	Sb	3.6	20.7	5.8
26	Fe	0.21	0.43	2.0	52	Te	7.1	6.2	0.9
27	Co	0.025	0.025	1.0	55	Cs	Н. д.	0.00007	Н. д.
28	Ni	0.25	0.36	1.4	56	Ba	0.11	Н. д.	»
29	Cu	3.6	4.2	1.2	57	La	Н. д.	0.013	»
30	Zn	1.4	3.3	2.4	58	Ce	»	0.013	»
31	Ga	0.00002	0.00009	4.5	59	Pr	»	0.013	»
32	Ge	0.0025	0.0019	1.3	60	Nd	»	0.013	»
33	As	Н. д.	1.0	Н. д.	62-71	Sm-Lu	»	Н. д.	»
34	Se	0.71	1.4	2.0	72	Hf	0.0019	»	»
37	Rb*	0.00035	0.000002	0.006	73	Ta	Н. д.	0.021	»
38	Sr	0.00071	0.0052	7.3	74	W	0.43	0.92	2.1
39	Y	0.000004	Н. д.	Н. д.	75	Re	0.36	1.8	50.4
40	Zr	0.021	Н. д.	Н. д.	76	Os	Н. д.	Н. д.	Н. д.
41	Nb	0.0021	0.032	15.2	77	Ir	0.011	0.14***	12.7
42	Mo	1.4	3.9	2.7	79	Au	Н. д.	20.5	Н. д.
44	Ru	10.7	Н. д.	Н. д.	80	Hg	3.6	0.89	4.0
45	Rh	0.01	0.2**	20**	81	Tl*	0.001	0.0005	0.5
46	Pd	0.07	0.5	7.1	82	Pb	7.1	9.3	1.3
47	Ag	3.6	4.5	1.2	83	Bi	10.7	17.9	1.7
48	Cd	3.6	4.5	1.2					

* Сомнительные данные.
** Неточный кларк.
*** Известна добыча только в странах Запада.
Примечание. Н. д. – нет данных.

Впрочем, в детальном масштабе времени в последние годы отмечается снижение технофильности свинца. В 1950-е годы *Tf*(Pb) = $4.8{\cdot}10^{-9}$; в 1960-е годы *Tf*(Pb) = $7.1{\cdot}10^{-9}$ (по Перельману); в 1970 г. *Tf*(Pb) = $11.0{\cdot}10^{-9}$; в 1980 г. достигла максимума $14.8 \cdot 10^{-9}$ и снизилась в 1988 г. до $9.3 \cdot 10^{-9}$. Позднее уменьшение технофильности связано с уменьшением использования Pb в качестве присадки к бензину. Недавнее изучение истории аэрального

выпадения Pb за последние 12370 лет, выполненное на образцах торфа из болота в Юрских горах Швейцарии (Shotuk et al., 1998), показало, что наибольшая эмиссия Pb в размере 15.7 мг/м^2 в год приходилась на 1979 г. Этот уровень в 1570 раз выше природного фона, который составляет 0.01 мг Pb/м^2 в год. После строгих ограничений на добавку в бензин тетраэтила свинца, введенных в 70-х гг. в США и других развитых странах, глобальный уровень загрязнения почв свинцом значительно снизился (Brown et al., 1999). Очевидно, в ближайшие годы свинец уступит первенство в технофильности кадмию.

Затем проранжируем технофильность элементов второй группы опасности. По технофильности они очень контрастны Sb >> Cu > Mo > Cr >> Ni >> Co. Таким образом, сурьма в силу высокой технофильности представляет наибольшую опасность для окружающей среды среди элементов этой группы. Напротив, кобальт с низкой технофильностью менее опасен в глобальном плане для окружающей среды.

Теперь проранжируем технофильность элементов третьей группы опасности. Степень технофильности их не высока, и элементы распределяются в следующем порядке: W > Mn >> V > Sr. Вольфрам из-за относительно высокой технофильности представляет максимальную опасность для окружающей среды среди элементов этой группы. Напротив, ванадий и стронций с низкой технофильностью менее опасны для окружающей среды в глобальном плане.

Возвращаясь к табл. 4, рассмотрим динамику технофильности элементов. Технофильность большинства элементов возросла. Наиболее значительно увеличилась она у редких элементов: Re в 50 раз, Rh в 20 раз, Nb в 15 раз, Ir в 15 раз. Это связано с их использованием в современных технологиях. Рений используется в качестве катализатора при производстве высокооктановых сортов бензина, не содержащих свинца, родий применяется для катализаторов в автомобильных конвертерах, ниобий – при производстве нержавеющей стали и сверхпроводящих магнитов, иридий – при производстве хлора и уксусной кислоты (Гринвуд, Эрншо, 2008). Есть основания полагать, что добыча (и технофильность) этих элементов будет в ближайшие годы возрастать.

Менее существенно увеличилась технофильность более распространенных (массовых) элементов: Mo в 3 раза, Zn, Sc, Cr, Fe, W в 2 раза.

Практически неизменной осталась технофильность Cd, Sn, Te, Cu, Co, Mn, Ge, Ag, Pb. В этом ряду есть и массовые элементы: медь, кобальт, марганец, свинец – широко поступающие в почву. За период с 1970 по 1988 гг. прекратилось увеличение техногенности меди.

Значительное снижение технофильности Tl (0.5) и, особенно, Rb (0.006) можно объяснить неточностью исходных данных.

Техногенность тяжелых элементов

Полученный ряд технофильности тяжелых элементов дает общее, глобальное представление о приведенной к содержанию в земной коре добыче элементов. Эти элементы поступают в окружающую среду в разном объеме, во многом в зависимости от региональных условий. Вокруг рудников, промышленных предприятий, в крупных городах формируются техногеохимические аномалии, где ряды накопления техногенных тяжелых элементов отличаются от глобального ряда технофильности. Отличие ряда накопления техногенных тяжелых элементов в конкретной техногеохимический аномалии от ряда глобальной технофильности элементов будет характеризовать особенности данной аномалии.

Для построения рядов накопления техногенных тяжелых элементов в техногеохимической аномалии удобно привлечь понятие «техногенности» элемента. Под техногенностью элемента понимается доля техногенного элемента в процентах от валового содержания в почве (Baron et al., 2006). При этом наметилось два подхода к расчету техногенности *Tg* элементов. Ниже два подхода различаются индексами техногенности *Tg* элементов.

При первом подходе почвоведы оперируют коэффициентом концентрации данного элемента Кк в поверхностном горизонте относительно фона: $Кк_i = C_i / C_{iф}$, где $C_{iф}$ и C_i – фоновое и фактическое содержание *i*-ого элемента в почве (Перельман, Касимов, 2000). Показатель техногенности *Tg*(пов) в процентах определяется из выражения:

$$Tg(\text{пов}) = 100\cdot(\text{Кк-1}) : \text{Кк}. \qquad (2)$$

При использовании формулы (2) сложно отличить техногенную геохимическую аномалию от природной. Вторым недостатком такого подхода является необходимость знания фона. В условиях ненадежности фоновых величин подсчитанная величина техногенности элементов становится неточной. В частности, это относится к предгорным и горным областям, где при удалении от источника загрязнения происходит смена почвообразующих пород. Проблема выбора фона возрастает при оконтуривании техногенной геохимической аномалии, а также при оценке степени загрязнения почв города и его окрестностей.

Более надежные данные о техногенности элементов получают при использовании профильного подхода. Существует несколько способов оценки степени аккумуляции элементов в почвенном профиле. Наиболее простой из них, давно используемый геохимиками – коэффициент радиальной дифференциации R относительно почвообразующей породы: $R = Cn / Cc$, где Cn и Cc – содержание элемента в гор. n и в породе, гор. С (Гаврилова, Касимов, 1989). Долю техногенности Tg(проф) подсчитывают по формуле (2), заметнив Кк на R. Этот подход применим для почв, образовавшихся на однородном минеральном субстрате, а также для оценки аэрального загрязнения почв, содержащих подстилку (гор. О) или поверхностных оторфованный гор. Т.

Для минеральных почв на необнородном субстрате показатель техногенности можно уточнить. Предложен более сложный показатель обогащенности почвы тяжелыми металлами и металлоидами (ПОП). Содержание тяжелых металлов и металлоидов нормируется на содержание алюминия как консервативного элемента, находящегося преимущественно в составе алюмосиликатов. В результате получена такая формула нового показателя (Baron et al., 2006):

$$\text{ПОП} = (Me_A : Al_A) : (Me_C : Al_C), \qquad (3)$$

где Me_A и Me_C – валовое содержание данного тяжелого металла (металлоида) в гор. А и гор. С; AlA и AlC – валовое содержание алюминия в гор. А и гор. С. Отметим, что А.А. Роде (1971) для характеристики трансформации минералогического субстрата при почвообразовательном процессе ранее предложил сходное выражение, используя в качестве нормирующего консервативного элемента такие минералы-«свидетели», как кварц, циркон, турмалин, гранат.

Долю техногенности Tg(проф) металла (% от валового) можно с высокой точностью подсчитать из выражения (Baron et al., 2006):

$$Tg(\text{проф}) = 100 \cdot (\text{ПОП} - 1) : \text{ПОП}. \qquad (4)$$

Проверка показателя Tg(проф) свинца показала высокое согласие с данными о техногенности, полученными на основе изотопного состава Pb в сильно и давно загрязненных почвах юга Франции (Baron et al., 2006).

Вклад природных техногенных процессов в накопление в поверхностных горизонтах большинства элементов не превышает 20% от валового содержанияы. Поэтому в качестве граничного значения, отделяющего техногенный металл от природного, накопленного в результате биогенной аккумуляции, принято значение $Tg > 20\%$. Достоверность подсчета доли техногенности металла увеличивается по мере роста значений Tg.

Однако на карбонатных почвах ситуация осложняется. В них увеличение содержания CaO приводит к закономерному снижению количества Al_2O_3. Это явление было изучено в дерново-карбонатных почвах вблизи г. Череповец. Коэффициент корреляции между CaO и Al_2O_3 при $n = 12$ составляет $r = -0.58$, достоверный при $P = 0.95$. Уравнение регрессии показывает, что увеличение содержания в почве CaO на 3% приводит к снижению содержания Al_2O_3 на 1%. При высоком варьировании содержания карбонатов, их влияние на количество алюминия может быть ощутимым. Поэтому для этих условий мы внесли поправку в содержание алюминия:

$$Al_2O_3(\text{испр}) = Al_2O_3 + 0.33\cdot CaO. \qquad (5).$$

Таким образом, используя этот профильный подход, можно определять степень техногенности тяжелых элементов.

Проблема ПДК малоизученных тяжелых элементов

Обратимся теперь к проблеме предельно допустимых концентраций (**ПДК**) тяжелых элементов в почвах. Следует начать с того, что нет единого определения ПДК. Согласно Орлову и др. (2002, с. 187), «ПДК – это такое содержание вредного вещества в окружающей среде, которое при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияет на здоровье человека и не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства». Это определение вызывают возражения из-за употребления выражения «вредного вещества». Дело в том, что со значением ПДК сравнивают суммарное содержание тяжелого элемента в почве, включающего как привнесенную, так и природную части. То, что в этом определении игнорируется фоновая часть содержания элемента в почве, является серьезным ег недостатком. Гораздо более точным является определение, данное Большаковым и др., (2004, с. 30): «ПДК – гигиенический норматив, концентрация вещества в … почве…, которая не должна оказывать негативных воздействий на сопредельные среды, на организм человека…». Здесь совершенно справедливо подразумевается общая концентрация вещества в почве, а не только его антропогенная доля.

В настоящее время значения ПДК для тяжелых элементов представляют собой фиксированные числа: например, для Pb – 30 мг/кг. Это является недостатком, поскольку не учитывается различное фоновое содержание элементов в почвах, отличающихся по составу. Проблема отчасти решается в концепции ориентировочно допустимых концентраций **(ОДК)** тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) и As в почвах с различными физико-химическими свойствами. При определении ОДК почвы подразделяются на три группы: (су)песчаные, кислые (су)глинистые и нейтральные (су)глинистые. При переходе от первой группе почв к третьей значения ОДК элементов последовательно возрастают. Это вполне логично и объясняется двумя причинами. Во-первых, для многих тяжелых элементов, фоновое содержание в почвах тяжелого гранулометрического состава выше, чем в почвах легкого состава. Во-вторых, катионы металлов прочнее закрепляются в нейтральной среде, чем в кислой. Именно значения ОДК используют федеральные природоохранные органы для характеристики загрязнения почв в стране (Государственный доклад…, 2008). Таким образом, концепция ОДК отчасти решает проблему нормирования, хотя бы для шести элементов.

Но для множества других тяжелых элементов величины ОДК не приняты. Чтобы оценить степень загрязнения почв этими металлами используют известную эмпирическую зависимость: ПДК = (3–5)·Фон (Государственный доклад…, 2008). Взяв средний коэффициент (4) и значения фона, получают значения ПДК, которые затем сравнивают с реальным значением содержания тяжелых элементов в загрязненных почвах (Государственный доклад…, 2008).

Недостаток этого подхода в том, что величина ПДК сильно зависит от фонового значения, в котором нельзя быть твердо уверенным. В самом деле, например, фоновая территория при загрязнении воздушными выбросами заводов цветной металлургии начинается на расстоянии 20–50 км от источника (Орлов и др., 2002). На таком удалении очень высока вероятность смены как почвообразующей породы, так и химического состава почвы. Особенно это касается горных и предгорных областей, где смена может быть разительной. Было бы желательно, не использовать фон, удаленный на большое расстояние от источника загрязнения.

Категория техногенности элементов, где реализуется профильный анализ содержания металлов, позволяет исключить пространственно удаленный фон. Для этого достаточно связать эмпирическую зависимость «ПДК = 4·Фон» со значением профильной техногенности *Tg*, подсчитанной по уравнению (4), а для карбонатной почвы с поправкой (5). В результате получаем:

$$[100 \cdot (4n - 1)] : 4n = Tg, \quad (6)$$

где n – превышение в почве ПДК данным элементом. Решая уравнение относительно n, получаем:

$$n = 1 : [4 \cdot (1 - Tg : 100)]. \quad (7)$$

Таким образом, зная степень техногенности элемента Tg в данной точке, согласно уравнению (7), определяем превышение ПДК элемента, не прибегая к данным фона, которые всегда вызывают сомнение в своей достоверности. В случае, когда $n > 1$ (это отвечает степени техногенности $Tg > 75\%$), можно говорить о превышении ПДК данным элементом в почве.

Сопоставление технофильности и техногенности для характеристики загрязненных почв

Рассмотрим два примера отличия региональных рядов показателей техногенности элементов от глобального ряда технофильности.

Ряды техногенности тяжелых элементов в загрязненных почвах г. Усть-Каменогорск, Казахстан. Используем данные Панина и др. (2007), полученные на основе сравнения поверхностных горизонтов почв с фоном. В зоне чрезвычайно опасного загрязнения в 1990–1992 гг. по степени техногенности Tg(пов) элементы выстраиваются в ряд:
Sb > Pb >> Ag > As > Cd > Zn > Cu > Sn > Bi > Hg > Mo > Ba.

Этот ряд мало отличается от глобального ряда технофильности, вероятно, в силу поступления в почву продуктов переработки полиметаллических руд. Отметим два исключения. Местная техногенность мышьяка выше глобальной технофильности кадмия, цинка, меди, олова, а местная техногенность ртути выше технофильности молибдена. В последующие годы в результате природозащитных мероприятий степень техногенности элементов в регионе в целом снизилась, и 2004 г. изменилась последовательность техногенности элементов:

Pb > Sb > Zn > Cd > Ag > As > Bi > Cu > Hg > Sn > Ba.

Этот ряд уже сильнее отличается от глобального ряда технофильности. За прошедший период свинец, цинк, кадмий и висмут передвинулись в начало ряда. Технофильность молибдена, наоборот, понизилась и, опустившись ниже 50%, он выпал из перечня. Вероятно, на изменение рядов повлияла селективная очистка аэральных выбросов предприятий.

Ряды техногенности тяжелых элементов в почвах г. Пермь. В этих почвах использовали профильный метод подсчета техногенности тяжелых элементов в четырех разрезах. Подсчет техногенности Tg(проф) металлов и металлоидов дал такие результаты. Высокая техногенность установлена для свинца (79–99% в трех разрезах), цинка (90–92% в двух), никеля (77–78% в двух), меди (91% в одном) и марганца (78% в одном). Это наиболее техногенные металлы в почвах центральной части города. Средняя техногенность установлена для хрома (52–63% в двух разрезах) и для галлия (55% в одном разрезе). Техногенность мышьяка, иттрия, циркония, стронция и рубидия низкая и недостоверная. Техногенность металлов и металлоидов в почвах г. Пермь образует ряд:

Pb > Zn = Cu > Ni > Mn > Cr > Ga > Sr.

Ряд техногенности элементов в почвах г. Пермь не полностью совпадает с рядом глобальной технофильности элементов. Отметим нарушения рядов. В Перми техногенность никеля выше, чем хрома. На это есть две причины. С одной стороны, высокий природный фон хрома в подстилающих породах Предуралья: содержание Cr в покровных суглинках достигает 140-270 мг/кг, что заметно превышает кларк земной коры (122 мг/кг) (Гринвуд, Эрншо, 2008). Территория среднего Урала является геохимической провинцией, обогащенной хромом, здесь расположено крупное Сарановское месторождение хромитовых руд (Ворончихина, Ларионова, 2002). С другой стороны, предприятия города активно используют никель. Все это обеспечивает превышение техногенности никеля над хромом. Другое отклонение. Техногенность галлия в почвах Перми выше, чем стронция. Галлий с очень низкой мировой технофильностью, оказывается ощутимо техногенным в почвах г. Пермь. Это связано, вероятно, с использованием Ga в полупроводниковой промышленности, включая производство транзисторов. И, наконец, у мышьяка высокая мировая технофильность, но низкая техногенность в почвах г. Пермь.

Как указывают Перельман и Касимов (2000), каждый промышленный город имеет свою техногеохимическую специализацию. В крупных городах России наиболее сильно накапливаются следующие техногенные тяжелые элементы: Cd, Pb, Zn, Cu и As, в порядке

убывания. Из наших данных следует, что в г. Пермь доминирует свинцово-цинко-медное загрязнение почв. Установлена также специфика техногенного загрязнения почв другими тяжелыми металлами и металлоидами.

Техногеохимическую специализацию промышленного города удобно выявлять путем сравнения техногенности элементов с глобальным рядом их технофильности.

ЧАСТЬ II. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В ПОЧВАХ

ГЛАВА 3. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Распространение, минеральный состав и токсичность

Электронное строение атома Cr сходно с таковым Fe и особенно Mn. По отношению к кислотам Льюиса хром занимает промежуточное положение между мягкими и жесткими кислотами, вместе с остальными 3d-металлами и Cd. Это характеризует хром как токсичный элемент (Иванов, 1996).

Кларк хрома в земной коре относительно высокий – 122 мг/кг. Число минералов (54) – низкое, но по частоте встречаемости и количеству его главных минералов – хромшпинелидов – хром не уступает другим распространенным черным металлам. Наибольшее число его минералов относится к классу оксидов, среди них 15 хромитов. Кроме главных компонентов в состав хромитов входят: до 12% Ti, до 0.8% Mn, до 1.2% V, до 0.6% Co (Иванов, 1996).

Содержание хрома снижается от ультраосновных пород к основным и далее к кислым и щелочным. В гипербазитах концентрация хрома достигает 4400-6500 мг/кг. Гранитоиды хромом обеднены. При почвообразовании хромит и другие хром-содержащие минералы устойчивы к выветриванию, что обусловливает присутствие Cr в остаточном материале.

Кларк хрома в почвах мира по Виноградову составляет 200 мг/кг (Добровольский, 2003). Позже в 1966 г. Боуеном он был снижен до 100 мг Cr/кг (Bowen, 1966), а в 1979 г – до 70 мг Cr/кг (Bowen, 1979). Некоторые региональные кларки сильно отличаются от общемирового (даже современного). Кларк для почв США – всего 40 мг/кг (Добровольский, 2003), а в почвах Дании среднее содержание Cr уменьшается до 12 мг/кг (Бутовский, 2005). Это указывает на важность изучения местного фона для хрома. Содержание хрома зависит от состава почвообразующих пород. В почвах на гранитоидах оно – низкое 10 мг/кг, на габброидах возрастает до 100 мг/кг, а на ультрабазитах – до 300 мг/кг (Иванов, 1996).

Хром широко используется в металлургической и химической промышленности благодаря устойчивости к коррозии и высокой твердости. Согласно современной сводке, 78 % использованного хрома рано или поздно поступает в окружающую среду (Johnson et al., 2006). Эта цифра мало меняется в разных странах. Основные добывающие регионы – это Африка, где добывается $2400 \cdot 10^3$ т Cr/год и страны СНГ – $1090 \cdot 10^3$ т Cr/год. Главные потребители хрома – это страны Азии, Европы и Северной Америки: 1150; 1140 и $751 \cdot 10^3$ т Cr/год соответственно. Наиболее высокий годовой выброс хромсодержащих отходов в Европе – $420 \cdot 10^3$, Азии – $370 \cdot 10^3$ и в Северной Америке – $290 \cdot 10^3$ т Cr/год, хотя состав отходов сильно различается в зависимости от региона. Глобальное поступление хрома в окружающую среду оценивается величиной $\sim 2630 \cdot 10^3$ т Cr/год. Хром поступлает в почву и воды из рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома, из пыли предприятий черной и цветной металлургии и выброшенных Cr-содержащих изделий. В случае неполной очистки промышленных стоков элемент поступает в водоемы и почву в районе потребляющих хром заводы. Высоко содержание хрома в осадках сточных вод некоторых городов. Так, в осадке сточных вод Петербурга и Новосибирска количество Cr достигает 2500–3000 мг/кг (Борисочкина, Водяницкий, 2007). Утилизация этих осадков путем внесения в почву крайне нежелательна. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание хрома может достигать 150000 мг/кг (Перельман, Касимов, 1999); по сути это хромовая руда. Допустимое содержание хрома в осадках сточных вод в Европейском Союзе – 750 мг/кг, в США – 1000 мг/кг.

Интересно, что концентрация валового хрома в почвах увеличивается от сельских поселений (50–58 мг/кг) к индустриальным городам с большим населением (90–100 мг/кг).

Подробные исследования содержания хрома проводились нами на почвах г. Пермь и его окрестностях. В реки, протекающие по городу, поступают сточные заводские воды, в результате чего аллювиальные почвы сильно загрязнены. Особенно загрязнены воды рек Егошиха и Данилиха. Содержание хрома в аллювиальной почве в пойме р. Егошиха варьирует от 400 до 500 мг/кг, а в пойме р. Данилиха – достигает 600–1400 мг/кг. В почве поймы более

чистой реки Ива, содержание Cr = 200 мг/кг. Еще ниже содержание получено в дерново-подзолистых почвах в 30 км к северо-западу от р. Пермь, где содержание Cr варьирует от 50 до 100 мг/кг, составляя в среднем 80 мг/кг (Водяницкий, Васильев, Власов, 2008). Очевидно, что гидрогенное загрязнение почв хромом очень локально, но при этом может достигать весьма высоких концентраций.

Считается, что хром стимулирует рост сельскохозяйственных растений, но его избыток вызывает у них различные заболевания. Хром, попадая с пищей в организм человека, вызывает множество серьезных заболеваний. Широкое распространение Cr в окружающей среде отрицательно влияет на здоровье человека и животных. В США хром занимает 3-е место среди поллютантов по распространенности в местах захоронения отходов и второе, после Pb, среди неорганических соединений (Hansel et al., 2003).

Значение предельно допустимой концентрации содержания валового хрома в почвах в России не принято. Для подвижных форм Cr предельная концентрация принята и составляет 6 мг/кг (Большаков и др., 2004). Несмотря на распространенность понятия «подвижные формы», особенно среди агрохимиков, следует помнить, что «… такое понятие как «подвижные формы» токсических веществ не имеет точного физического смысла» (Пинский, 1990, с. 75). Действительно, речь идет не о подвижных, а о неопределенных соединениях, экстрагируемых условным реактивом (ацетатно-аммонийным буфером с pH 4.8) за условно принятое время (1 ч) при комнатной температуре, которая в разных лабораториях и в зависимости от времени года может значительно меняться.

Отсутствие значения ПДК для валового хрома в почвах сказывается негативно, так как не позволяет оценить его опасность по сравнению с другими элементами, для которых такие значения приняты. В России в настоящее время работа над выпуском нормативов содержания тяжелых металлов в почвах приостановилась. Чтобы выйти из этого положения, целесообразно обратиться к зарубежному опыту. В сводке Бутовского (2005) приведены значения нормативов, эквивалентных российскому ПДК, ряда европейских стран. Для почв Дании оно составляет 50, Швейцарии – 75, Германии, Нидерландов и Польши – 100 мг/кг. В США предельная концентрация для хрома в почвах выше – 240 мг/кг (Dermatas et al., 2006). Как видно, значения ПДК для хрома в этих странах сильно варьируют.

Чтобы выбрать приемлемое значение ПДК для почв России, которые весьма разнородны по фоновому содержания хрома, обратимся к дополнительному показателю – кларку Cr. Между значением ПДК и кларком существует определенная зависимость: их отношение больше 1. Например, отношение российского ПДК к кларку элемента для никеля 85 : 40 = 2.1; для меди 55 : 20 = 2.7; для свинца 30 : 10 = 3.0, т.е. изменяется от 2 до 3. Для примерной оценки степени загрязнения почв тыжелыми металлами используют эмпирическую зависимость ПДК = (3–5) · Фон (Государсвенный доклад…, 2008). Как отмечалось, современный кларк хрома равен 70 мг/кг. Следовательно, значения ПДК Cr, принятые в Дании и Швейцарии (50 и 75 мг/кг), слишком малы. Объясняется это низким региональным кларком хрома, в Дании он составляет всего 12 мг Cr/кг. Больше для российских условий подходят значения ПДК хрома, принятые в Германии, Польше и Нидерландах, – 100 мг Cr/кг и США – 240 мг Cr/кг. Если принять для почв России промежуточное значение 200 мг Cr/кг, то отношение ПДК : кларк примет значение 200 : 70 = 2.9. Это близко к эмпирическому интервалу ПДК = (3–5) · Фон.

Адсорбция хромата почвенными компонентами

Адсорбцию хроматов активно изучали в 70-80 годах XX в. (Zachara et al., 1987; 1989; Davis, Leckie, 1980; Ainsworth et al., 1989). Анализировали роль почвенных коллоидов, включая (гидр)оксиды железа и алюминия, каолинит, монтмориллонит. Адсорбция хромата увеличивается с уменьшением pH в результате протонизации поверхностных гидроксидов и самого хромата CrO_4^{2-}. Коллоиды закрепляют хромат за счет внешнесферной координации на поверхности частиц.

Одновременно установлено, что коллоиды, связывающие CrO_4^{2-}, не специфичны к хромату, и присутствие других анионов (например, сульфата или растворенного органического вещества) приводит к снижению адсорбции хромата (Zachara et al., 1987; 1988; 1989).

Адсорбция хромата почвами в отличие от моделей в виде глинистых минералов и оксидов изучена хуже. В гумусовых горизонтах почв адсорбции предшествует редукция хромата. В минеральных горизонтах, обогащенных редуктантами, также процесс начинается с редукции хромата (Eary, Rai, 1988). В отсутствие редуктантов сорбция хромата почвами определяется исключительно влиянием pH, (гидр)оксидов железа и алюминия и конкурирующих макроионов (James, Bartlett, 1983).

В одной из работ (Zachara et al., 1989) исследовали образцы почв четырех штатов США, отобранные из гор. В и С, с низким содержанием С орг = 0.07–0.32%. Почвы резко отличались значениями pH водной вытяжки: от 4.3 до 10.7. Максимальная адсорбция хромата наблюдалась в самой кислой почве, обогащенной каолинитом и окристаллизованными (гидр)оксидами железа: гематитом, гетитом и лепидокрокитом. В широком интервале pH адсорбция хромата почвами отвечала адсорбции, полученной на модельных фазах оксидов. Закрепление хромата было не прочным, и хромат возвращался в раствор при подщелачивании. Адсорбция хромата подавлялась при добавлении сульфата и растворенного органического вещества, которые конкурировали за адсорбционные места минералов. При этом рассчитанная плотность сорбционных мест на поверхности почвенных оксидов железа была меньше, чем у эталонных модельных оксидов, вероятно, из-за занятости части мест другими ионами (Zachara et al., 1989).

Степени окисления хрома

Токсичность хрома зависит от его окислительного статуса. В почвах Cr существует в двух состояниях. Хромат оксианиона, CrO_4^{2-}, сильно подвижен в почвах и грунтовой воде. Напротив, восстановленная форма Cr(III) образует малорастворимый гидроксид и формирует прочные комплексы с почвенными минералами (Sass, Rai, 1987). Возможность редукции Cr(VI) до Cr(III) позволяет уменьшить вредное влияние этого токсина (Hansel et al., 2003). Помимо химической, привлекает внимание биомелиорация почв, поскольку некоторые бактерии увеличивают скорость редукции хромата (Park et al., 2000). В природных условиях, однако, судьба Cr(VI) определяется суммарной кинетикой редукции как химического, так и биологического характера.

Хотя биологическая редукция Cr(VI) металлоредуцирующими бактериями доказана (Park et al., 2000; Fredrickson et al., 2000), ее развитие в анаэробных условиях зависит от кинетических факторов. Скорость биоредукции Cr(VI) во многом определяется влиянием железа и серы. Действие Fe(II) и сульфидов во многом зависит от pH среды. Влияние Fe(II) ощутимо при pH > 5.5, а S(-II) при pH < 5.5; и они определяет судьбу Cr(VI) в анаэробных условиях (Fendorf et al., 2000). Микробная активность влияет на цикл Cr(VI) косвенно, образуя химические редуктанты в форме Fe(II) и S(-II) в результате биологической редукции Fe(III) и сульфатов (Wielinga et al., 2001).

Вид продуктов редукции Cr(VI) и их стабильность зависят от механизма биоредукции. Это может быть прямая энзиматическая редукция или реакция с продуктами редукционного метаболизма. Хотя в обоих случаях имеет место редукция хромата, конечные продукты могут быть различными. Например, энзиматическая редукция хромата приводит к образованию подвижных Cr(III)-органических комплексов (James, Bartlett, 1983). Напротив, при редукции хромата с участием восстановителей Fe(II) и S(-II) образуется относительно нерастворимый осадок типа $Cr_{1-x}Fe_x(OH)_3{\cdot}nH_2O$ (Eary, Rai, 1989; Patterson et al., 1997). Растворимость осадка гидроксида хрома пропорциональна отношению Cr(III) : Fe(III). С увеличением содержания Cr(III) стабильность осадка уменьшается, хотя даже чистый $Cr(OH)_3$ мало растворим (Sass, Rai, 1987; Hansel et al., 2003).

Редукция Cr(VI) до Cr(III) возможна для снижения вредного влияния этого токсина (Hansel et al., 2003). Биомелиорация привлекает внимание как альтернатива химической после открытия, что некоторые бактерии повышают активность редукции хромата (Park et al., 2000). В природных условиях, однако, развитие редукции и последующая судьба Cr(VI) определяются суммарной кинетикой редукции как химического, так и биологического характера.

ГЛАВА 4. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

Оксиды марганца в почвах выполняют различные важные функции. Установлено, что они способны катализировать реакции полимеризации многих органических соединений. Окисляя фенолы и хиноны, оксиды Mn участвуют в гумусообразовании.

Оксиды марганца прочно фиксируют в своей решетке тяжелые металлы-манганофилы: Co, Ni, Zn и др. (Manceau et al., 2000). Благодаря большой удельной поверхности, оксиды марганца химически активны. Они обладают очень высокой обменной емкостью, которая при одинаковом значении pH выше, чем у монтмориллонита (Post, 1999). Оксиды марганца окисляют Se(IV) до Se(VI), Cr(III) до Cr(VI), As(III) до As(V).

Старые данные о минералах марганца, полученные с применением оптической микроскопии и рентгендифрактометрии, успешно уточнены и дополнены новыми, полученными с использованием современной аналитической техники. Считалось, что в почвах широко распространены пиролюзит βMnO_2, псиломелан, манганит $\gamma MnOOH$ и гаусманит Mn_3O_4 (Орлов, 1985). Более поздние исследования, выполненные с применением микродифракции электронов, дали совсем другой набор почвенных оксидов марганца: вернадит, бернессит, литиофорит, тодорокит (Чухров и др., 1980; Post, 1999; Водяницкий и др., 2002). Псиломелан (синонимы: вад, черная охра), рассматривавшийся как основной марганец-содержащий минерал железо-марганцевых почвенных ортштейнов (Македонов, 1966), представляет собой, как сейчас стало ясно, всего лишь обобщенное название различных индивидуальных оксидов марганца. В силу этого псиломелана, как минерала-фантома, нет в списке 20 важнейших природных оксидов марганца (Post, 1999).

Важнейшая информация об оксидах марганца и их участии в закреплении тяжелых металлов в составе Fe-Mn ортштейнов получена в последние годы с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Эти исследования, выполненные на ненарушенных экземплярах ортштейнов, позволили раскрыть многие особенности их химического и минералогического состава.

Распространение, минеральный состав и токсичность

Кларк марганца в земной коре относительно высокий – 1060 мг/кг. В почвах образование минералов марганца в значительной степени зависит от содержания Mn в растворе. В почвенной воде содержание Mn очень низкое – 1–4 мкМ/л, в дренажных водах оно возрастает до 10–20 мкМ/л. Величина pH этих вод – от 5.7 до 7.4 (Эколого-географические закономерности..., 1999). Опыты с солями Mn показывают, что химическое образование осадка зависит от концентрации Mn в растворе и от величины pH (Листова, 1961). В опыте с $MnCl_2$ концентрация Mn составляла 1400 мкМ/л, а величина pH варьировала от 5.7 до 9.0. Оказалось, что в растворах с $pH < 8.0$ за 230 суток наблюдений образования осадка не отмечено. Только при pH от 8 и выше начинается выпадение Mn в осадок. Таким образом, при $pH < 8.0$ даже при концентрации выше на 3–4 порядка, чем в почвенном растворе, химическое осаждение Mn происходит крайне медленно.

В почвах осаждение Mn идет при участии биоты. Оно развивается по двум разным механизмам: ферментативному и неферментативному (Ghiorse, Ehrlich, 1992). Безэнзимное окисление Fe(II) и Mn(II) ускоряется разными бактериями, грибами и водорослями. Окисляют металлы продукты метаболизма микробов, которые действуют как оксиданты. В ферментативных процессах с участием бактерий Mn(II) окисляется до Mn(III) и Mn(IV). Ферментативное окисление Mn(II) в полностью аэробных условиях приводит к образованию оксидов (Ghiorse, Ehrlich, 1992).

Среди Mn(II)-окисляющих бактерий важную роль играет *Metallogenium*. Ионы Mn^{2+} окисляются под действием сильных окислителей – продуктов метаболизма клеток, главным образом, перекиси водорода H_2O_2. Окисление Mn^{2+} микроорганизмами идет с участием продуктов неполного восстановления кислорода, образующихся в процессе дыхания, т.е. H_2O_2. Пероксид водорода окисляет Mn^{2+} до Mn^{4+}. Механизм взаимодействия Mn^{2+} с бактериальным пероксидом водорода сложный: накопление конечных продуктов на поверхности клеточных

структур определяется кинетикой протекающих реакций и скоростью образования H_2O_2 (Чухров и др., 1990). Ферментативное окисление марганца с участием каталазы протекает только при низкой скорости образования H_2O_2 и при низком содержании легкоокисляемого органического вещества. Последнее условие особенно важно. Напротив, увеличение концентрации органического вещества и соответственно скорости образования H_2O_2 приводит к восстановлению оксида Mn (IV).

Марганец(II) плохо гидролизуется, и это приводит к тому, что в почвах доминируют оксиды марганца, тогда как гидроксиды – гроутит $\alpha MnOOH$ или манганит $\gamma MnOOH$ встречаются гораздо реже. В почвах Русской равнины гидроксиды марганца не обнаружены (Чухров и др. 1980; Водяницкий и др., 2004; Водяницкий, 2005б).

В земной коре встречается свыше 30 минералов марганца (Post, 1999). В почвах разнообразие минералов гораздо ниже: чаще всего образуется семь оксидов марганца (табл. 5). Их можно разделить на три группы (Чухров и др., 1989): а) со слоистой и псевдослоистой, б) с гибридной (смешанослойной), в) с туннельной структурами. Наиболее устойчивы оксиды со слоистой и псевдослоистой структурой, наименее устойчивы – с туннельной. Самые важные оксиды марганца описаны ниже.

Бернесит относится к оксидам со слоистой структурой. Его приблизительная химическая формула $(Na,Ca)Mn_7O_{14}{\cdot}2.8H_2O$ (Чухров и др., 1989). Поскольку бернессит обычно содержит в своем составе кальций, то минерал характерен для карбонатных почв, где у него лучшая упорядоченность структуры. По мнению Диксона и Скиннер (Dixon, Skinner, 1992), в Fe-Mn ортштейнах наиболее распространенный оксид марганца – бернессит.

Таблица 5. Классификация оксидов марганца, встречающихся в почвах

Структура		
слоистая	гибридная	туннельная
Бернессит Вернадит	Асболан Литиофорит (алюмофорит)	Криптомелан Голландит, тодорокит

Бернессит обнаружен в ортштейнах четырех кислых средневыветрелых почв шт. Индиана, США (Dixon, Skinner, 1992). Он найден в ортштейнах дерново-подзолистой почвы Владимирской обл. (Чухров и др., 1980). Бернессит – основной оксид Mn в почвах северной Франции и Бельгии (Manceau et al., 2000). Его находят также в австралийских почвах (Post, 1999). В небольшом количестве бернессит обнаружен в составе крупных ортштейнов в дерново-глеевой почве Предуралья (Водяницкий, 2005б).

Вернадит относится к оксидам с псевдослоистой структурой. Его упрощенная химическая формула $\delta MnO_2 \cdot nH_2O$. Благодаря псевдослоистой структуре у вернадита фиксируется всего два кольцевых рефлекса: 100 ($\approx$0.24 нм) и 110 ($\approx$0.14 нм). Базальные рефлексы типа 00l не проявляются никогда.

Для вернадита характерно замещение Mn на Fe. Катионы Mn и Fe образуют кластеры, т.е. избегают совместного соосаждения в единый структурный мотив (Чухров и др., 1989). Отличительная черта частиц вернадита – волокнистое строение и крупные размеры – делает их «видимыми» под электронным зондом. Нами с помощью электронной просвечивающей микроскопии вернадит найден во всех изученных ортштейнах, но не всегда в мелкоземе почв Русской равнины (Водяницкий, Сивцов, 2004; Водяницкий, 2005б).

Целесообразно подразделять вернадит на Fe-содержащий и беспримесный. Железо-содержащий встречается чаще, возможно, в силу большей устойчивости к редукции по сравнению с чистым вернадитом. Большинство Fe-Mn ортштейнов включают именно Fe-вернадит, в нем количество Fe примерно равно Mn, и всегда присутствуют в заметном количестве Si и Ca.

Железистый вернадит сохраняется в центральной части (в ядре) крупных ортштейнов, где он защищен от редукции. В таком виде он найден в крупных ортштейнах, образовавшихся в дерново-подзолистых глееватых почвах на ленточных глинах (Новгородская обл.) и на покровных суглинках (Московская обл.). Чисто марганцевый (или маложелезистый) вернадит встречается реже.

Псеводослоистый вернадит – наиболее распространенный оксид Mn в почвах с различными значениями pH. Часто встречаемую железистую разновидность вернадита можно рассматривать как более ранний и неустойчивый продукт оксидогенеза. В ходе раскристаллизации образуются чистые фазы: безжелезистый вернадит и безмарганцевый фероксигит (Чухров и др., 1989). Вернадит найден в отдельных горизонтах почв таежной зоны. Но более широко он представлен в почвах степной и лесостепной зон Русской равнины (Водяницкий, 2005б).

Химическая формула литиофорита: $LiAl_2(Mn^{4+}2Mn^{3+})O_6(OH)_6$. В почвах он часто не содержит лития, тогда его формула записывается иначе: MnO_2-$Al(OH)_3$. В смешанослойном литиофорите октаэдрические слои разного катионного состава соразмерны в плоскости (001), и минерал характеризуется единой решеткой (Чухров и др., 1989). Литиофориты имеют структуру гиббситового типа, что придает им повышенную термодинамическую устойчивость. Для образования литиофоритов требуется присутствие в почвенном растворе гиббситовых $Al(OH)_3$ зародышей. В структуру литиофорита могут входить катионы Ni и Co.

По мнению Диксона и Скиннер (Dixon, Skinner, 1992), литиофорит типичен в сильновыветрелых почвах. Так, его нашли в мощных ультисолях в Алабаме, США, образовавшихся на выветрелых карбонатных породах, и в латеритах Новой Каледонии (Manceau et al., 1987). Литиофорит обнаружен в темно-красных почвах на Гавайях, образовавшихся на элювии базальта, и включающих множество черных Mn-содержащих нодулей. В отличие от бернессита, в почвенных нодулях литиофорит хорошо окристаллизован, имеет меньшую удельную поверхность и медленнее выветривается. Интересно отметить, что в этих очень кислых гавайских почвах высокое содержание Mn в почвенном растворе повышает устойчивость частиц литиофорита.

Считается (Dixon, Skinner, 1992), что крупнокристаллический литиофорит сохраняется в широком интервале почвенных условий, хотя наши данные показывают, что в подзолистой почве (Архангельская обл.) он оказался неустойчивым и замещался биогенным вернадитом.

Химическая формула криптомелана: $K(Mn^{4+}Mn^{3+})_8{\cdot}(O,OH)_{16}$. Его отличительная черта – присутствие в структуре не только Mn^{4+}, но и Mn^{3+} и K. Структура минерала сложена лентами, состоящими из цепочек, соединенных ребрами октаэдров. Ленты вытянуты вдоль одного какого-либо направления и образуют туннели (Чухров и др., 1989). Смешанновалентные оксиды, к которым принадлежит криптомелан, более устойчивы в нейтральной и щелочной среде, чем в кислой (Manceau et al., 1997).

Криптомелан выявлен нами в составе тонкой пыли чернозема сегрегированного (гор. PY) в Ставрополье. Ранее он найден в гор. C светло-серой лесной почвы в Московской обл. и в гор. BT дерново-подзолистой почвы во Владимирской обл. и в верхнем слое луговой почвы в Приазовье. Криптомелан обнаружен также в составе Fe-Mn ортштейнов дерново-подзолистой почвы в районе Салаирского хребта (Чухров и др., 1980).

Тодорокит образуется в конкрециях карбонатных моллисолей центрального Техаса, США (Dixon, Skinner, 1992), где он встречается реже, чем бернессит. Тодорокит редко встречается в почвах Русской равнины. Он найден в дерново-подзолистой суглинистой глеевой почве в Калиниградской обл., в черноземе в Приазовье и в мощном черноземе в Курской обл. (Чухров и др., 1980). Возможная причина его редкости – нестабильная туннельная структура.

Используя электронную просвечивающую микроскопию, мы проанализировали 9 образцов конкреций из лесных почв Русской равнины и 30 образцов мелкозема лесных почв Русской равнины. Mn-содержащие минералы найдены во всех конкрециях, но не во всех почвах. Их не нашли, в частности, в буроземе грубогумусном тяжелого гранулометрического состава и подбуре оподзоленном на Карельском перешейке. В этих почвах содержание валового Mn низкое, ниже кларка. Найденные марганец-содержащие минералы неоднородны, и их можно разделить на четыре группы (табл. 6).

Таблица 6. Марганец-содержащие минералы в лесных почвах Русской равнины

Mn-содержащие (гидр)оксиды Fe		Оксиды Mn	
оксиды Fe	гидроксиды Fe	включающие Fe	без Fe
Mn-магнетит	Mn-фероксигит	Fe-вернадит	Вернадит

	Mn-ферригидрит		Криптомелан, тодорокит

В первую группу минералов входит Mn-содержащий магнетит. При этом Mn обнаруживается не во всех частицах магнетита, а только в составе шариков, о которых сформировалось мнение, как об объектах аэрального происхождения. Марганец в составе магнетита прочно депонирован и остается вне биологического оборота.

Mn-содержащий магнетит присутствует во многих почвах в европейской части России. Среди них дерново-литогенная, дерново-карбонатная и дерново-слабоподзолистые почвы, образовавшиеся на локальной глинистой морене и на звонцовых глинах.

Во вторую группу минералов входят марганец-содержащие гидроксиды железа, в частицах которых Fe > Mn. Это педогенные Mn-фероксигит и Mn-ферригидрит. Эти минералы редко выявляются в мелкоземе, но распространены в железо-марганцевых конкрециях. Mn-ферригидрит образовался в мелкоземе бурой лесной автоморфной почвы, а Mn-фероксигит в мелкоземе дерново-подзолистой почве на красноцветных пермских отложениях. Очевидно, в этих почвах происходит совместное осаждение Mn и Fe. Такое соосаждение менее вероятно в мелкоземе, где Mn << Fe, но более вероятно в ортштейнах, где Mn < Fe.

В третью группу минералов входят железо-содержащие оксиды марганца. В них соотношение металлов складывается в пользу марганца: Fe < Mn. Очевидно, что железо-содержащие оксиды Mn образовались также в процессе почвообразования при совместном осаждении Fe(II) и Mn(II), но в условиях неравенства Fe < Mn. Железо-содержащие оксиды Mn образуются в почвах легкого гранулометрического состава: в дерново-лесной супесчаной во Владимирской Мещере и в темно-серой лесной в Белгородской обл. Единственный тип оксида Mn в этих почвах – железистый вернадит Fe-δMnO_2 – образуется только в верхних горизонтах почв, где Mn концентрируется за счет биологического накопления. Минерализация растительных остатков, высвобождение Mn(II) и его быстрое биогенное окисление совместно с Fe(II) приводят к синтезу Fe-вернадита. Отличительная черта его частиц – крупные размеры – делает их «видимыми» под электронным зондом.

В четвертую группу минералов входят чисто марганцевые оксиды: вернадит, криптомелан, тодорокит.

Вернадит образуется в дерново-лесной почве во Владимирской Мещере. Чаще его находят в конкрециях, например, в дерново-подзолистых глееватых почвах на ленточных глинах (Новгородской обл.) и на покровных суглинках (Московская обл.).

В почвах лесной зоны Ф.В. Чухров и др. (1980), кроме безусловно доминирующего вернадита, нашли криптомелан и тодорокит. Криптомелан $Mn_2O_3MnO_2$ обнаружен в гор. С светло-серой лесной почвы (Московская обл.) и в гор. В2 дерново-подзолистой почвы (Владимирская обл.). Нами криптомелан выявлен в гор. AY слитого чернозема (Ставропольский край). Тодорокит $MnOMnO_2$ найден в единственном образце – в дерново-слабоподзолистой суглинистой глеевой почве в Калининградской обл. (Чухров и др., 1980).

Таким образом, собственные минералы марганца в почвах и конкрециях оказываются весьма однообразными по строению и представлены преимущественно вернадитом. При низком содержании в почвах Mn часто не может сформировать чистые минералы, а только изоморфно замещает Fe в решетке таких слабоупорядоченных гидроксидов, как фероксигит $\delta FeOOH$ и ферригидрит $Fe_2O_3{\cdot}2FeOOH{\cdot}2.5H_2O$.

Марганец с разной прочностью закреплен в четырех видах (гидр)оксидов. Он инертен в решетке стабильного магнетита, но гораздо быстрее высвобождается из структуры гидроксидов железа и еще быстрее переходит в раствор из решетки слабоупорядоченного вернадита (Савенко, 1990). На основании этих данных можно составить ряд минералов, различающихся по скорости перехода Mn в раствор:

Mn-магнетит << Mn-фероксигит, Mn-ферригидрит < вернадит.

В этом ряду (гидр)оксидов вернадит представляет собой предельно слабоупорядоченное соединение марганца.

Изучено влияние типа почв Русской равнины на оксидогенез Mn. Для статистического анализа использованы данные о минералах марганца, причем образцы всех анализированных почв были разбиты по генетико-географическому признаку на две большие выборки. Одна включала почвы, образовавшиеся в степной и лесостепной зонах, в нее входили черноземы, темная слитая и серые; n = 54. Другая выборка включала почвы лесной зоны, в нее входили дерново-подзолистые, буроземы, подбуры, дерновая и др.; n = 47 (Водяницкий и др., 2002).

Встречаемость оксидов Mn в мелкоземе степных и лесных почв оказалась различной. Оксиды Mn чаще встречаются в мелкоземе почв степной и лесостепной зон (55%), чем в почвах тайги (33%). Есть различия и в наборе минералов Mn. Он шире в почвах степной зоны, где обнаружены оксиды пяти видов: вернадит, тодорокит, криптомелан, бернессит и гаусманит. В степной зоне оксидогенез марганца проявляется чаще и разнообразнее, вероятно, в результате более окислительных условий среды. При этом аккумуляция Mn в составе ортштейнов в степных почв не типична, в них формируются, главным образом, карбонатные новообразования.

В почвах лесной провинции набор минералов Mn более узкий: вернадит, тодорокит, криптомелан. Оксидогенез марганца в мелкоземе этих почв развивается слабее, несмотря на то, что содержание MnO_2 в них (0.13%) близко к кларку (0.16%). В лесных почвах Mn реже образует собственные оксиды, но чаще входит в состав гидроксида железа, причем вполне определенного – фероксигита δFeOOH. Отчетливо эта особенность оксидогенеза марганца проявляется при образовании ортштейнов в почвах лесной зоны.

В кислом и нейтральном диапазонах pH гидроксиды марганца (III) диспропорционируют на MnO_2 и Mn^{2+}, согласно упрощенной реакции (Manceau et al., 1997):

$$2MnOOH + 2H^+ = Mn^{2+} + MnO_2 + 2H_2O.$$

В связи с этим становится понятным тот факт, что в лесных и степных почвах Русской равнины ни нашими, ни исследованиями, выполненными ранее (Чухров и др., 1989), гидроксиды Mn(III) не найдены, а обнаружены только оксиды Mn(IV).

При повышенной концентрации в почве проявляется токсичность марганца. Она выражается в ослаблении ростовых процессов, в скрученных и морщинистых листьях. В высоких концентрациях марганец подавляет иммунитет и разрушает центральную нервную систему человека (Ворончихина, Ларионова, 2002).

Распределение Mn в гранулометрических фракциях почв

Для многих тяжелых металлов характерна приуроченность к илистой фракции почв, но не для марганца. Мы подсчитывали долю содержания Fe и Mn в илистой фракции агродерново-подзолистых почв разного гидроморфизма на покровных суглинках в Можайском р-не Московской обл. Исходные данные взяты из монографии «Эколого-географические закономерности...», 1999. Расчеты выполнены для двух разрезов автоморфных и трех разрезов глееватых почв (табл. 7).

Таблица 7. Доли валового содержания Fe и Mn в илистой фракции агродерново-подзолистых почв на покровных суглинках в Можайском р-не Московской обл. от почвы в целом, отн. %

Почва	n	Fe_2O_3		MnO_2	
		интервал	среднее	интервал	среднее
Автоморфная	5	45–70	62	7–26	20
	6	46–92	69	8–28	19
Глееватая	6	26–75	60	4–24	16
	6	35–76	57	6–30	17
	6	32–73	60	5–27	17

Как видно, доля Fe в илистой фракции почв высока и достигает в среднем 57–69 % от содержания в почве в целом. Иная картина наблюдается в распределении марганца по гранулометрическим фракциям. Доля Mn в илистой фракции почв очень низка и составляет в среднем 16–20 % от содержания в почве в целом. Еще ниже доля Mn в илистой фракции почв легкого гранулометрического состава. Если принять, что силикатный Mn входит в состав глинистых минералов, и весь Mn илистой фракции – силикатный, то тогда содержание

силикатного Mn в этих почвах не превышает 20% от валового количества. Фактически его даже меньше, поскольку принятые допущения предполагают завышение количества силикатного Mn. Обеднение Mn илистых фракций отмечено в почвах разного генезиса: в дерново-подзолистых в Новгородской обл., в красноземах Западной Грузии и др. (Мотузова, 1999). Об этом же свидетельствует отсутствие значимой положительной корреляции между содержанием марганца и илистой фракции в почвах средней полосы Восточного Казахстана (Панин, 1986).

Этот результат говорит о двух особенностях Mn. Во-первых, в лесных почвах очень мало силикатного марганца. Во-вторых, Mn не ассоциируется с алюмосиликатами, что характерно для Fe, а концентрируется в виде крупных частиц оксидов в пылеватой фракции почв. Такому поведению способствует низкая точка нулевого заряда оксидов марганца. Известно, что алюмосиликаты, составляющие основу илистой фракции, благодаря низкому значению точки нулевого заряда в типичном для почв интервале pH несут отрицательный заряд. Отрицательный заряд частиц оксидов марганца отталкивает их от поверхности алюмосиликатов и не способствует их концентрации в илистой фракции. Важно отметить, что прочность ортштейнов зависит от количества Fe, а не Mn (Shadfan et al., 1985). Отчасти это связано с тем, что положительно заряженные частицы (гидр)оксидов железа цементируют отрицательно заряженные частицы алюмосиликатов, на что не способны оксиды марганца.

В отличие от Fe, в лесных почвах основная доля Mn сосредоточена не в силикатах, а в оксидах. Исходя из этого, в современной западной почвенной литературе в таблицах валового химического состава количество марганца представлено в форме MnO_2. Нам это кажется вполне оправданным. Такая форма представления содержания валового марганца больше отвечает составу марганцевых минералов в почве, чем MnO.

Ассоциации тяжелых металлов с оксидами марганца

Оксиды марганца закрепляют в почвах некоторые катионогенные тяжелые металлы: Ba, Co, Ni (Перельман, Касимов, 1999; Ross et al., 2001). Мощным концентратором тяжелых металлов являются железо-марганцевые ортштейны (Liu et al., 2002). Накопление химических элементов принято оценивать коэффициентом Kх = C орт : C мелк, где C орт и C мелк – содержание элемента в ортштейнах и мелкоземе, соответственно. В ортштейнах почв разного генезиса из Сицилии и Новой Зеландии, а также в рендзине Бургундии, Франция первое место по аккумуляции с большим отрывом занимает Mn (Kх = 300–500), за ним следуют Co > Ce > Pb (Manceau et al., 2002). Слабо накапливаются Fe (Kх = 3–5) и Zn (Kх ≈ 2). По сравнению с мелкоземом ортштейны обеднены Mg и Ca. Резкое отличие в накоплении химических элементов сопряжено с различным их сродством с минералами железа и марганца – основными сорбентами железо-марганцевых ортштейнов.

Подробно изучены ортштейны в кислой бурой почве в бассейне р. Миссисипи, США (Manceau et al., 2003). В отличие от усредненного химического анализа, картины рентгенфлуоресцентного анализа дают информацию о распределении элементов внутри ортштейна. Оказалось, что все экземпляры ортштейнов высоко гетерогенны в микромасштабе и включают различные зоны концентрации Fe, Mn, Zn и Ni. В пределах ортштейна в среднем корреляция между Fe и Mn слабая (rFe-Mn = 0.62). Марганец выступает не как сидерофил, а представляет собой независимую фазу-носитель для катионогенных тяжелых металлов. Степень корреляции различна в разных частях ортштейна. Наиболее обогащена Fe внешняя оболочка ортштейна, тогда как внутреннее его ядро обогащено и Fe, и Mn. Цинк и Ni сильно коррелируют с распределением Fe: (rFe-Zn = 0.84, rFe-Ni = 0.88) и в меньшей степени с распределением марганца (rMn-Zn = 0.71, rMn-Ni= = 0.78).

В ортштейнах обнаружены две Zn-фазы. Первая фаза ассоциирована с Ni и Mn в ядре ортштейна и представлена литиофоритом как фазой-носителем. Вторая Zn-фаза равномерно рассеяна по всему ортштейну и представляет собой Zn-филлосиликаты: слюды и смектиты. На основе данных рентгеновской микродифракции ортштейнов установлено, что Zn входит в

состав четырех типов минералов: гетита, филлосиликатов и оксидов марганца: бернессита и литиофорита.

Никель в ортштейнах фиксируется гетитом αFeOOH и литиофоритом MnO_2-$Al(OH)_3$ (Manceau et al., 2002).

Разница в составе частиц Zn и Ni объясняет причину высокой концентрации в ортштейнах Ni (Kx = 17) и слабой – Zn (Kx = 1.5). В значительной мере связанный с филлосиликатами Zn слабо накапливается в ортштейнах, в отличие от Ni, который закрепляется только новообразованными гидроксидами железа и оксидами марганца.

Подробно изучали также ортштейны из рендзины в районе Морве, Бургундия, Франция. С применением рентгеновского синхротронного микрофлуоресцентного анализа получены картины распределения химических элементов в одном из ортштейнов. Наблюдаются следующие тренды: мышьяк сильно коррелирует с железом и слабо с Mn; свинец слабо коррелирует с Fe и сильно – с Mn. Сильные положительные корреляции As ~ Fe и Pb ~ Mn говорят о том, что каждый из микроэлементов концентрируется в ортштейне в единственной химической фазе-носителе, тогда как роль других минералов-носителей второстепенна.

Высокое сходство в распределении Mn и Ni указывает, что Mn выступает как фаза-носитель никеля (Manceau et al., 2002). По данным точечной рентгендифракции, в ядре ортштейна преобладают диспергированные частицы литиофорита $MnO_2Al(OH)_3$. Это объясняет более высокую концентрацию Ni в почвенных ортштейнах по сравнению с содержанием Ni в мелкоземе (Palumbo et al., 2001). Так, в ортштейнах автоморфных почв с литиофоритом связано накопление Ni (Golden et al., 1993, Manceau et al., 1987).

В этих ортштейнах цинк в составе филлосиликатов не обнаружен; он ассоциирован только с (гидр)оксидами железа и марганца: Zn-содержащий литиофорит, Zn-бернессит и цинк, сорбированный гидроксидами железа (Manceau et al., 2002).

Но не все металлы, а только катоногенные, закрепляются оксидами марганца. В то же время на анионогенные металлы оксиды марганца оказывают обратное действие. Так, окисление оксидами марганца хрома приводит к увеличению его подвижности (Fendorf, Zasoski, 1992; Charlet, Manceau 1992; Ross et al., 2001). В этом случае оксиды марганца выполняют негативную роль, повышая токсичность хрома.

ГЛАВА 5. СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

Распространение, минеральный состав и токсичность

Кларк цинка в земной коре равен 76 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Цинк в земной коре относится к халькофилам. В восстановительной атмосфере, которая преобладала во время затвердевания земной коры, цинк выделялся в сульфидной фазе, и его важнейшие руды относятся к сульфидам. Впоследствии по мере разрушения горных пород цинк выщелачивался и осаждался в виде карбонатов, силикатов и фосфатов. Цинк – минералогенный элемент, для которого известно 143 минералов. Основные цинковые минералы в земной коре – сфалерит ZnS (гипогенный минерал) и смитсонит $ZnCO_3$ (гипергенный). Распространены также оксид цинка и железа – франклинит $ZnO{\cdot}Fe_2O_3$ и гидросиликат цинка – гемиморфит $Zn_4Si_2O_7(OH) \cdot 2H_2O$. С высоким разнообразием минералов цинка связана трудность идентификации фаз Zn в почвах.

Высоко содержание цинка в минералах группы шпинели. Цинк закрепляется также оксидами марганца. Содержание Zn в тодороките варьирует от 0.04 до 4.9%, в среднем 1.3% (Иванов, 1996). Среди литогенных силикатов высока концентрация Zn в биотитах, в среднем 400 мг/кг.

О геохимических ассоциациях свидетельствуют типы цинковых месторождений. Среди них важной значение имеют Pb-Zn руды, помимо основных элементов, содержащие ряд высокотоксичных: Cd, As, Hg и др. Среди полиметаллических руд выделяется колчеданный Cu-Zn (уральский) тип. Цинк распространен в основных, щелочных и средних магматических породах.

Кларк цинка в почвах по Боуэну равен 90 мг/кг, генеральное среднее для почв мира сильно отличается от этого значения и составляет 56 мг Zn/кг (Иванов, 1996). Содержание Zn в почвах подвержено значительным колебаниям. Для пахотного горизонта почв центральной части Русской равнины среднее содержание в серых лесных почвах – 63 мг/кг, в черноземах – 46–55 мг/кг, в торфянистых почвах – 16–19 мг/кг (Иванов, 1996). Недостаток цинка характерен для легих лесных почв Нечерноземья, избыток – в почвах Черноземья, а также в почвах пустынь (Ковальский, 1974).

Как важный компонент клеток цинк участвует в биохимических процессах, но становится высокотоксичным при избыточном содержании. Токсичность цинка высокая, он относится к первому классу опасности.

Техногенное загрязнение цинком весьма интенсивно и разнообразно. Цинковые удобрения, осадки сточных вод и воздушная пыль промышленного происхождения – основные источники поступления антропогенного Zn в почву (Robson, 1993).

Представляет опасность локальные, интенсивные источники загрязнения цинком. К таким относятся многие горнодобывающие комбинаты, перерабатывающие железорудное и редкометальное сырье. В хвостохранилищах этих предприятий скапливается много цинка, который легко выщелачивается и загрязняет воду и почву. В Англии в таких районах почвы сильно загрязнены и содержат 310–1350 мг Zn/кг (Иванов, 1996). Высокая концентрация цинка (800–4500 мг/кг) в техногенных почвах старых отвалов колчеданных месторождений Урала приводит к образованию «техногенных месторождений» (Иванов, 1996). В шлаковых отвалах Средне-Уральского медеплавильного завода содержится в среднем 31000 мг Zn/кг, при этом выход шлака составляет 540 тыс. т/год. В отвалах заводов по выплавке свинца содержание Zn еще выше. Много цинка содержится в золе ТЭЦ, сжигающих уголь, а также в шлаках от сжигания твердых бытовых отходов (Иванов, 1996).

В свое время много почв было загрязнено Zn в результате работы плавильных заводов с устаревшей пирометаллургической технологией, когда выбрасывалась масса пыли и дыма, обогащенных Zn и Pb. Известно достаточно примеров загрязнения почв цинком в результате выбросов металлургических заводов в России и за рубежом. В окрестностях свинцово-цинкоплавильного завода в Канаде содержание Zn, извлекаемого 1 н. HNO_3 достигало 1390 мг/кг при фоне всего 50-75 мг/кг (Орлов и др., 2005). Ранее формы Zn в загрязненных почвах устанавливали расчетным путем на основе данных о растворимости его соединений (Орлов и

др. 2005). Но сейчас ученые используют прямую идентификацию частиц цинка методом синхротронного рентгеновского анализа (Manceau et al., 2000; 2002). Цинк особенно удобно изучать этим методом благодаря его высокому кларку в почвах.

Формы цинка в органогенных почвах

Для металлов-халькофилов (Ag, Cd, Hg, Zn) характерно осаждение в виде сульфидов и комплексация с органическим веществом. Эти взаимодействия – потенциально важный механизм закрепления данных металлов в органогенных почвах и торфах. Реакции в окислительных условиях приводят к окислению сульфидов и органического вещества, что провоцирует сопутствующий выход тяжелых металлов в почвенный раствор.

В попытке учесть распределение тяжелых металлов между компонентами твердой фазы и раствором часто используют регрессионный и корреляционный анализы (Jopony, Young, 1994; McBride et al., 1997). Но такие регрессии не адекватно отражают распределение частиц тяжелых металлов (Sauve et al., 2003). Оценка поступления металлов в растения также содержит ошибку: между концентрацией Zn и Cd в растениях и их общим количеством в органогенных почвах связи нет (Martinez et al., 2002). Такое несогласие возможно из-за разной реакционной способности фракций металлов или связи металлов с разными функциональными группами органического вещества.

Кислород-, фосфор-, азот-, и сера-содержащие функциональные группы именно в таком порядке характеризуются степенью сродства к металлам-халькофилам. Следовательно, S-содержащие функциональные группы – более эффективный лиганд для металлов-халькофилов, чем O-содержащие функциональные группы, хотя последние в почве доминируют количественно (Martinez et al., 2006). Ранее было установлено, что Pb, Cu, Co, Ni и Zn образуют внутрисферные комплексы с почвенными органическими субстанциями, и эти металлы координируются O-лигандами (Xia et al., 1997a, 1997b; McBride, 1978). Но окружение данных металлов может быть представлено также комплексами с S- и N-содержащими функциональными группами. Действительно, в более поздних работах (Skyllberg et al., 2000; Hesterberg et al., 2001; Martinez et al., 2002; Karlsson et al., 2005; Yoon et al., 2005) установлено наличие связей Hg, CH_3Hg^+ и Cd с S-содержащими функциональными группами в почвах и в гумусе. Цинк координируется восстановленной серой, образуя ZnS, в затопленных почвах (Bostick et al., 2001) и подводных осадках (Hesterberg et al., 1997) с низким содержанием углерода. Кроме того, Zn координируется восстановленными S-содержащими функциональными группами гумуса.

Хотя большинство альтернативных кислороду связей Zn с функциональными группами получено на биологически чистых объектах, у которых мало сходства с почвенным органическим веществом, в них существуют такие же функциональные группы, которые способны связывать цинк и другие металлы. Несмотря на трудности идентификации связей металлов с N-содержащими функциональными группами, несколько работ показали наличие N-связей с металлами в природных объектах. При использовании синхротронной рентгеновской техники установлено, что 70% внутриклеточного цинка в корнях его сверхнакопителя *Thlaspi caerulescens* было координировано гистидином – природной аминокислотой (Salt et al., 1999). XANES-спектры связи меди с гумусом (Frenkel et al., 2000) показали связи Cu с азотом при низком отношении Cu/C < 0.005.

Подробно изучали поверхностные образцы из болотистой почвы в западной части штата Нью-Йорк, США и переувлажненной почвы в провинции Онтарио, Канада (Martinez et al., 2006). Содержание Zn в них варьирует от среднего до повышенного (по норме для органогенных почв). Повышено также содержание серы и азота: 3.5–9.5 г S/кг и 10.5–31 г N/кг. Почвы рассматриваются как обогащенные при содержании свыше 1 г S/кг и 15 г N/кг (Martinez et al., 2006). Определение окислительного статуса серы на основе S-XANES-анализа показало, что 35–45% общей серы находится в наиболее восстановленном состоянии, т.е. в виде сульфидов R-S-R и тиолов R-S-H, а 50–70% – серы в промежуточном окислительном состоянии, т.е. в виде сульфоксидов R-SO-R и сульфонатов $R\text{-}SO_3\text{-}H$ (Martinez et al., 2002). Только 5% общей серы окислено в форме сульфатов $R\text{-}OSO_3\text{-}H$. Молярные отношения $Zn/S_{\text{ред}}$

в почве варьируют от 0.02 до 2.71, а отношение Zn/N = 0.0025–0.333. При таких значениях формируются связи Zn с S- и N-функциональными группами органических почв. При этом доля обменного цинка невелика: 0.8–6.5% при pH почв 5.2–6.9. У более кислого торфа с pH 4.5 доля обменного цинка возрастает до 6.6–9.9%.

Подробно изучали как нерасчлененные образцы, так и области, обогащенные цинком. Синхротронная микрорентгендифрактометрия выявила сфалерит (ZnS) в двух микрозонах почвы на доломите. Хотя эта почва не является рекордсменом в содержании цинка, синхротронная рентгендифрактометрия выявила сфалерит в образце в целом. Эта почва была отобрана в ветленде и долгое время находилась затопленной.

В то же время почва серии Маннинг с тем же отношением $Zn/S_{ред}$ не дала пиков, относящихся к сфалериту, поскольку она более 60 лет дренируется в сельскохозяйственных целях. Вероятно, редокс условия, в большей мере, чем отношение $Zn/S_{ред}$, определяют химические формы цинка в поверхностных горизонтах почв.

Микрофлуоресцентные карты показывают тесную связь между Zn и S, вероятно, в закреплении Zn в органических почвах участвует органическая сера. Чтобы расшифровать Zn-XANES-спектры использовали 5 эталонов: $ZnCl_2$; Zn-ацетат; Zn-аргинин; Zn-цистин и ZnS. Эти модели представляют внешнесферные Zn^{2+}-комплексы, Zn-содержащие комплексы с O-, N- и S-функциональными группами органического вещества и неорганическую фазу ZnS. Оказалось, что комплекс Zn-аргинин доминирует в почве в целом и в отдельных областях, обогащенных цинком. В почве в целом выявлены связи Zn с O- и N-функциональными группами органического вещества, тогда как в микрозонах, обогащенных Zn, также обнаружены комплексы с S-функциональными группами. Доли разных частиц цинка в образцах в целом и в микрозонах различаются.

Константы устойчивости комплексов Zn-лиганд допускают образование связей Zn с S- и N-содержащими функциональными группами в дополнение к O-содержащим. Термодинамические подсчеты, выполненные с использованием констант равновесия, показали, что при pH 6.5 и при отношении Zn : цистин : аргинин : ацетат = 1 : 1 : 5 : 10 доля Zn, связанного с аргинином и цистином, составляет по 42%, с ацетатом – 9 и 6% в виде Zn^{2+}. Уменьшение pH меняет соотношение в пользу Zn-ацетата и водного Zn^{2+} и снижает долю частиц Zn-аргинина и Zn-цистина. Термодинамические расчеты согласуются с полученными результатами.

Химические связи Zn с N- и S-содержащими функциональными группами обеспечивают более высокое сродство, чем с O-содержащими. Это объясняет причину более высокой сорбционной емкости к металлам органических, чем минеральных почв.

Формы цинка в загрязненных минеральных почвах

Рассмотрим почвы в районе Морте де Норд на севере Франции. В этих нейтральных почвах (pH > 5.5) легкого гранулометрического состава цинк накапливался более 100 лет в результате аэрального загрязнения несколькими металлургическими заводами. Образцы загрязненной почвы фракционировали по гранулометрическому и денсиметрическому принципам (Manceau et al., 2000).

На поверхности почва настолько загрязнена, что образовался слой шлака. В тяжелой фракции (2.9 г/см^3) шлакового горизонта атомы Zn анализировали с помощью EXAFS-спектроскопии. Суммарный спектр содержит 40% виллемита, 25% франклинита и 18% Zn в глинистой фракции.

Методом микро-EXAFS-спектроскопии изучали частицы Zn в нижних (незагрязненных) и в пахотных горизонтах почв. Анализировали состав Zn-фаз в глинистой фракции. Эти фазы оказались одинаковыми на глубине 8-70 см. Органоцинковые соединения в гумусированных горизонтах отсутствуют, что доказано сходством спектров исходных почв и обработанных H_2O_2.

При аппроксимации однокомпонентной моделью спектры глинистой фракции (рис. 2) показали наилучшее совпадение для Zn-содержащего керолита $Si_4(Mg_{2.25}Zn_{0.75})O_{10}\cdot(OH)_2\cdot nH_2O$ или для Zn, адсорбированного на гекторите.

Минеральную природу Fe- и Mn-носителей цинка изучали также методом микро-EXAFS-спектроскопии. Было записано три спектра железа: два в области ожелезненных зерен, а третий – в Fe-содержащей глинистой матрице. Все спектры выглядят схоже и соответствуют спектру фероксигита δFeOOH. Спектр марганца в составе Mn-сферул отвечает гексагональному бернесситу (Manceau et al., 2002; Morin et al., 1999).

Таким образом, франклинит, виллемит, гемиморфит и Zn-содержащий магнетит, обнаруженные в тяжелой фракции загрязненного поверхностного горизонта почвы, являются главными техногенными Zn-содержащими поллютантами металлургических заводов. Среди вторичных соединений

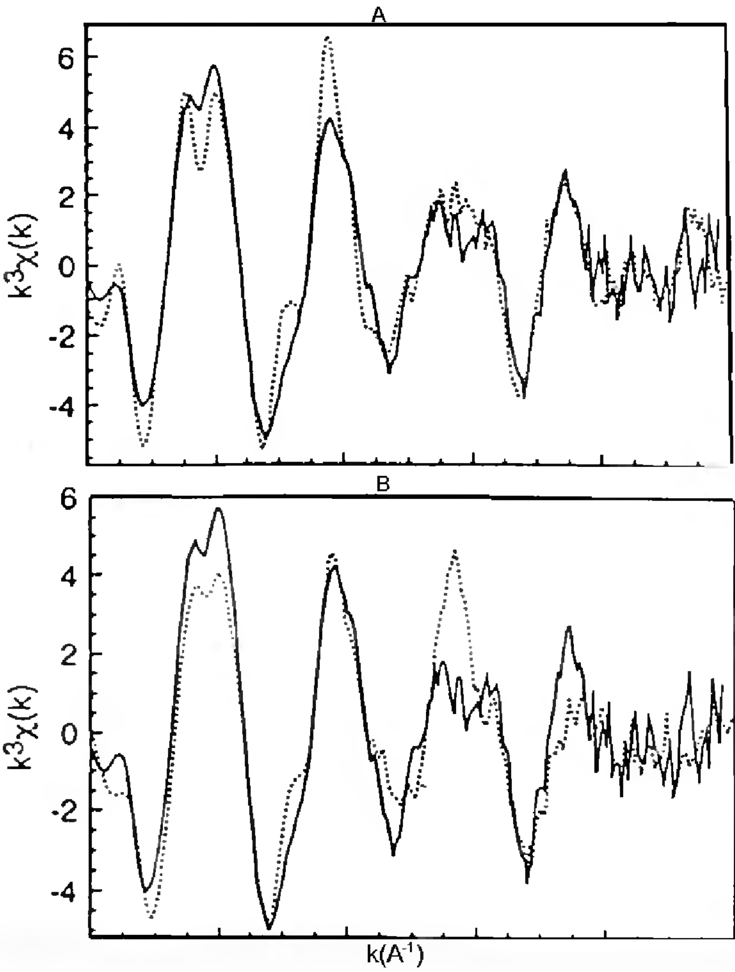


Рис. 2. EXAFS-спектры атомов Zn в илистой фракции (< 2 мкм) почвы из Моте ле Норд, Франция (сплошная линия) и эталонных образцов (точки): А – Zn-содержащего керолита; В – Zn-содержащего гекторита.

цинка, сосредоточенных в илистой фракции почв, доминируют Zn-содержащие филлосиликаты, и в меньшем количестве присутствует Zn, закрепленный частицами оксида марганца (бернесситом) и гидроксида железа (фероксигитом). Незначительное участие бернессита в составе илистой фракции обусловлено его крупными размерами, в результате чего большая доля частиц бернессита при гранулометрическом фракционировании попадает в пылеватые фракции почвы.

Теперь обратимся к загрязненным почвам в Пальмертоне в шт. Пенсильвания, США. Почвенный разрез заложен в 1 км на юго-восток от бывшего завода, переплавлявшего 80 лет сфалерит ZnS. Почва аэрально загрязнена тяжелыми металлами, особенно цинком и серной кислотой. Верхний слой почвы (0–10 см) представляет собой черные сухие органические куски, содержащие в среднем 32% C орг (Scheinost et al., 2002).

Для анализа форм цинка использовали последовательную химическую экстракцию по Цейну и Брюммеру и синхротронную рентгеновскую технику. Этапы химической экстракции приведены в табл. 8 (Scheinost et al., 2002). Такое сочетание методов анализа обусловлено следующими соображениями.

Таблица 8. Последовательная химическая экстракция тяжелых металлов по Цейну-Брюммеру (Scheinost et al., 2002)

Этап	Экстрагент	Условия обработки	Экстрагируемые формы
1	1M NH_4NO_3	24 ч, 20^0C	Обменные ионы, водорастворимые соли
2	1M NH_4OAc (pH 6)	24 ч, 20^0C	Металлы слабоскомплексированные и связанные с карбонатами
3	0.1M NH_3OHCl + + 1 M NH_4OAc (pH 6)	0.5 ч, 20^0C	Металлы, связанные с оксидами Mn
4	0.25 M NH_4-ЭДТА (pH 6)	1.5 ч, 20^0C	Металлы, связанные с органическим веществом
5	0.2 M NH_4-оксалат (pH 3.2)	4 ч, 20^0C	Металлы, связанные со слабо окристаллизованными оксидами Fe
6	0.1 M аскарбиновая кислота + 0.2 M NH_4-оксалат (pH 3.2)	0.5 ч, 97^0C	Металлы, связанные с сильно окристаллизованными оксидами Fe
7	Остаток		Металлы, связанные с остаточной фракцией

В ходе химического удаления форм Zn число фаз снижается, что облегчает спектроскопическую идентификацию оставшихся фаз. Химическая последовательная экстракция наиболее эффективна для выявления самых подвижных и, следовательно, наиболее токсичных форм металла.

Верхний слой почвы. В этом слое с кислой реакцией среды (pH 3.2) содержатся Zn = 6200 мг/кг и Pb = 7000 мг/кг. Результаты последовательного химического экстрагирования показали, что в основном цинк экстрагируется на последнем (шестом) этапе обработки, а также остается в остатке. Из этого следует, что Zn наиболее прочно связан с (гидр)оксидами железа и другими стабильными минералами. Значительное количество Mn высвобождается на всех этапах, что не согласуется с представлениями об однородной минералогии марганца в почвах. Часто соединения марганца делят всего на две группы: оксиды и силикаты – иногда выявляют и третью группу – карбонаты.

Удаление 23% Fe на четвертом этапе экстракции, возможно, связано с разрушением комплексов железа с органическим веществом. Но главным образом железо высвобождается на шестом этапе, т.е. за счет растворения окристаллизованных оксидов железа, хотя значительное его количество остается в остатке после полного окончания экстрагирования.

Контроль растворимости цинка методами синхротронной техники показал следующее (табл. 9). После четырех первых экстракций спектры почв изменялись слабо, что согласуется с низким выходом Zn в раствор на этих этапах. Данные XANES- и EXAFS-спектроскопии указывают, что основной Zn-содержащий минерал – это шпинель франклинит $ZnO{\cdot}Fe_2O_3$ (Scheihost et al., 2002).

Так как пятая экстракция извлекла мало цинка, то можно было ожидать сохранения вида EXAFS-спектра. Но фактически он изменился сильно, что указывает на дифференциацию форм Zn после обработки оксалатом аммония. Обратный эффект отмечен после шестой обработки, когда удаляется

Таблица 9. Исходные и новообразованные формы цинка в разных слоях почвы по данным синхротронной техники до и после шести этапов последовательного химического фракционирования (% от выявленного цинка). По данным (Scheinost et al., 2002)

Этап обработки	Франклинит	Сфалерит	Оксалат Zn*	Zn^{2+} водн	Zn-монтмориллонит	Zn-литиофорит
Слой почвы 0–10 см						
0	59	28		14		
1	69	34				

2	68	34				
3	71	33				
4	72	32				
5	35	21	47			
6	23	50	25			
Слой почвы 10–30 см						
0				56	44	
1					77	31
6					104	

* Образование оксалата цинка представляет собой артефакт в ходе пятого этапа экстрации.

Примечание. Несовпадение суммы со 100% связано с недостаточной точностью аппроксимации спектров модельными фазами.

более 1/3 цинка, но спектральные изменения Zn в почве оказались незначительными. Спектры образцов после пятой и шестой обработок показывают новые сигналы, относящиеся к сфалериту, тогда как сигналы франклинита снижаются. Четко изменяется отношение сфалерит / франклинит в остатках почвы после пятой и шестой экстракций: за счет частичного растворения франклинита доля сфалерита возрастает. На исходном спектре присутствие сфалерита маскируется сильным сигналом франклинита.

Следует отметить, как артефакт (действительно, селективность химической экстракции оказывается низкой), эффект образования новой фазы в ходе пятой обработки. Образуется новая октаэдрически координированная форма при участии Zn, высвобождаемого при частичном растворении франклинита, – оксалат цинка.

В нижнем слое почвы значение pH увеличилось до 3.9, содержание Zn сократилось до 900 мг/кг, а Pb – до 62 мг/кг. Результаты последовательного химического экстрагирования показали, что 56% общего Zn находится в обменной форме. Другие формы Zn частично экстрагируются в ходе шестой (аскорбино-оксалатной) вытяжки, а частично сохраняются после нее.

Спектроскопическое содержание гидратированного Zn^{2+} согласуется с экстракцией цинка первой, азотно-аммонийной вытяжкой (58%). После этой обработки спектры гидратированного Zn^{2+} больше не проявляются, а выявляется форма Zn, связанная с оксидом марганца – литиофоритом. Такой комплекс образуется при закреплении цинка в кислой среде, характерной для данной почвы. Литиофорит полностью растворяется в ходе третьей, гидроксиламинной обработки.

Обратимся к формам цинка после последней, шестой обработки. Химическое фракционирование не дифференцирует формы остатка после всех экстракций. Поэтому из данных химического анализа можно предположить, что состав остатка одинаков как для верхнего, так и для нижнего горизонтов почвы. Но это не так и EXAFS-спектры остатков почв, отобранных с разной глубины, сильно различаются (Scheinost et al., 2002). Как отмечалось, в остатке верхнего слоя почвы сохраняются франклинит, сфалерит и новообразованный оксалат цинка. В слое 10–30 см ситуация иная. Цинк входит в состав слоя гидроокиси Al, расположенного между отрицательно заряженными слоями монтмориллонита.

Известно, что Zn способен закрепляться в слабокислых и нейтральных почвах за счет образования Zn-содержащих филлосиликатов, конкретно, в составе Al-гидроокисного октаэдрического слоя неупорядоченных глинистых минералов (Manceau et al., 2000, Dahn et al., 2002). В сильнокислых почвах образование таких форм затруднено. При $pH < 5$ цинк остается полностью в обменной форме в течение длительного периода времени. Очень важно, что почти половина Zn закрепляется в составе весьма мало растворимой фазы – в межслоевой гидроокиси алюминия, что снижает токсичное влияние подвижного Zn^{2+}. Ранее в лаборатории было доказано, что таким путем закрепляется никель и другие 3d металлы (Scheinost et al., 2002).

Детально изучались загрязненные почвы на плато Пьерель в 30 км северо-западнее Парижа. С 1899 по 1999 гг. эти почвы на площади 1200 га обильно орошали сточными водами Парижа (Kirpichtchikova et al., 2006). В результате вся площадь сейчас загрязнена тяжелыми металлами, в основном это Zn, Pb и Cu. Загрязнение ограничено плужной подошвой, т.е. до

глубины 60 см. Содержание металлов сильно варьирует на расстоянии сотен и даже десятков метров. Типичное содержание в почве Zn = (150–3150) мг/кг; Pb = (80–670) мг/кг и Cu = (50–390) мг/кг. В 1996–1998 гг. было установлено недопустимо высокое содержание металлов в растениях, и власти запретили продажу сельскохозяйственной продукции.

Эти загрязненные почвы вблизи Парижа изучали методом химических экстракций и синхротронной рентгеновской абсорбции (Kirpichtchikova et al., 2006). Текстура почв сильно гетерогенна как в миллиметровом, так и микрометровом масштабах. Особенно сильно различаются по химическому составу области, обогащенные корневыми остатками, и глинистая матрица. В корневых остатках преобладает медь, и отношение Cu : Zn : Pb составляет 100 : 20 : 22. Сильная ассоциация Cu с корнями отражает способность металла образовывать прочные комплексы с органическим веществом – множество корней и детрита обогащено медью. Наличие ассоциаций цинка и свинца с железом подтверждается высокими коэффициентами корреляции: ρ(Zn-Fe) = 0.78; ρ(Pb-Fe) = 0.71.

Но в глинистой матрице ситуация иная: имеет место структурная или физическая ассоциация этих тяжелых металлов с глинистыми частицами, и роль железа в закреплении тяжелых металлов не существенна. Типичное отношение Zn : Cu : Pb : Fe = 30 : 10 : 12 : 100. Коэффициенты корреляции между металлами и железом низкие: ρ(Zn-Fe) = 0.53; ρ(Pb-Fe) = 0.57, что указывает на отсутствие статистической связи тяжелых металлов с гидроксидами железа в глинистой матрице.

Своеобразный электронно-дисперсионный спектр получен от одной крупной округлой частицы диаметром 30 мкм. Она обогащена Zn и обеднена Cu и Pb; соотношение пиков Zn : Cu : Pb = 100 : 23 : 6. Содержание Fe в частице в двое ниже, чем в глинистой матрице и, вероятно, Zn не ассоциирован с железом, что согласуется с низким коэффициентом корреляции ρ(Zn-Fe). В этой частице возможно образование фосфатов цинка – отношение Zn : P = 17 : 100. Важно подчеркнуть неравномерное распределение Cu и Zn в этой частице. С помощью сканирующего электронного микроскопа установлено, что медь ассоциирована с органическими компонентами, а цинк – с минеральными.

В загрязненных почвах вблизи Парижа помимо химического состава детально изучалась минералогия соединений цинка (Kirpichtchikova et al., 2006). Анализ Zn-содержащих частиц методом EXAFS-спектроскопии был выполнен в областях, разделенных на две группы по своей морфологии. Спектры первой группы относятся к глинистой матрице, а второй – к областям, обогащенным железом или фосфором. В глинистой матрице доминирует триоктаэдрический филлосиликат: Zn-содержащий керолит $Zi_4(Mg_{1.65}Zn_{1.35})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Во второй группе Zn находится в тетраэдрической координации и окружен «легкими» атомами в форме поверхностных комплексов и, по данным химического состава, представлен Zn, сорбированном на ферригидрите, и фосфатом цинка.

Всего в почвах идентифицировано 4 группы цинк-содержащих частиц: Zn, сорбированный на ферригидрите, дигидрат фосфата цинка, Zn-керолит и виллемит – силикат цинка $Zn_2Si_2O_4$. Среди известных гидроксидов железа именно ферригидрит с Zn в тетраэдрическим окружением дал наилучшее согласие со спектром: показатель рассогласованности спектров R был низким 0.23. Из различных форм фосфатов максимальное согласие получено для дигидрата фосфата цинка (R = 0.25). Среди семейства филлосиликатов наилучшее согласие с экспериментальным спектром получено для керолита со средним содержанием в нем цинка. Таким образом, цинк находится в триоктаэдрическом окружении, как это часто бывает в фоновых почвах и осадках (Isaure et al., 2005; Panfili et al., 2005). Это исключает участие монтмориллонита как носителя Zn. Привлечение спектра Zn, сорбированного на гекторите, также было неудачным (рассогласованность спектров возрасла до R = 1.18). Другие модели (с участием гидроталькита и филлосиликата с межслоевым гидроксидом алюминия) также оказались не состоятельными (Kirpichtchikova et al., 2006). Иные цинк-содержащие частицы, которые находят в загрязненных почвах, такие как цинкит ZnO, сфалерит, франклинит, органические комплексы Zn с гумусовыми и низкомолекулярными органическими кислотами (Isaure et al., 2002; Sarret et al., 2004; Panfili et al., 2005), отсутствуют в этих почвах. Не

обнаружены также гидроксиды и карбонаты цинка, предположительно образующиеся в почвах (Орлов, 1985).

Таким образом, около 80% цинка ассоциировано с гидроксилированными вторичными минералами, а оставшийся Zn – с дегидроксилированными (с виллемитом и ганитом $ZnAl_2O_4$) и, возможно, с первичными минералами. Несмотря на высокое содержание в почве органического вещества, не обнаружено органических соединений цинка. Таким образом, подвижность Zn в почве контролируется образованием вторичных минералов.

Цинк, сорбированный гидроксидами железа (ферригидритом), был главной формой в почве (Kirpichtchikova et al., 2006). Связь Zn с ферригидритом была повсеместной, ее обнаруживали по всей матрице, как в смеси с другими минералами, так и в пленке на зернах виллемита и фосфатов, а также в агрегатах вместе с филлосиликатами. Такие же результаты ранее получил Мансо (Manceau et al., 2002), что объясняется рассеянием нанометрового ферригидрита по всей матрице. Таким образом, тетраэдрическая координация Zn в составе высокодисперсного и химически активного почвенного ферригидрита подтверждает мнение о ферригидрите, как главной Zn-содержащей фазе многих почв гумидного климата.

Фосфат цинка – второе главное соединение цинка (Kirpichtchikova et al., 2006). Его наличие доказано EXAFS-анализом и сканирующей электронной микроскопией. Ранее фосфаты цинка выявлены в загрязненных почвах и на корнях злаковых растений, выросших на мелиорированной почве, где цинк закреплен внесенным фосфатом (Cotter-Howells, Caporn, 1996), или на обогащенных фосфором и загрязненных цинком осадках (Panfili et al., 2005). Наличие фосфата цинка в изучаемых хорошо удобренных почвах не удивительно, учитывая высокое содержание фосфора – 6000 мг/кг P_2O_5 и избыток цинка – 1100 мг/кг. Формы EXAFS-спектра говорят, что фосфат цинка относительно хорошо окристаллизован и явно неорганического происхождения.

Третья главная форма соединений цинка – Zn-содержащий филлосиликат триоктаэдрического состава (Kirpichtchikova et al., 2006). Высокая амплитуда EXAFS-сигнала доказывает, что цинк инкорпорирован в структуру филлосиликата, а не образует поверхностные комплексы на ребрах слоев силикатов. Октаэдрические сетки содержат примерно одинаковое количество атомов Zn и Mg. Значит, цинк не сорбируется на поверхности исходных частиц филлосиликатов, а его частицы образовались при совместном осаждении растворенных Zn и Si. Эта гипотеза согласуется с высоким содержанием кремнезема (80% SiO_2) и низким содержанием глинистых минералов в почве – всего 8%. Цинк-содержащие триоктаэдрические филлосиликаты – обычные частицы в почвах при нейтральном pH. Это главная форма цинка в материнских породах в умеренном климате (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002; Panfili et al., 2005).

Виллемит $Zn_2Si_2O_4$ – четвертая по содержанию форма цинк-содержащих частиц (Kirpichtchikova et al., 2006). Этот безводный силикат образуется при высокой температуре и обнаруживается в почвах, загрязненных отходами металлургии (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002). Технегенный виллемит может появиться в почве после орошения сточными водами металлургических заводов или из аэрогенных выпадений, как это характерно для земель Пьерель, лежащих вблизи индустриальных пригородов Парижа. С помощью EXAFS-метода доказана ассоциация виллемита с Zn-содержащим ферригидритом и фосфатом цинка, но не с Zn-филлосиликатом. Вероятно, зерна техногенного виллемита действуют как физическая матрица для осаждения на ней двух упомянутых вторичных Zn-минералов, но не как легкоратворимый активный субстрат, так как выветривание виллемита ведет к образованию водных слоистых силикатов.

Ганит $ZnAl_2O_4$ – пятая форма цинк-содержащих частиц (Kirpichtchikova et al., 2006). Это минерал шпинельной структуры, который синтезируется при высокой температуре. Обычно техногенный ганит обнаруживают в почвах и осадках, загрязненных атмосферным выпадением цинковой пыли от металлургических предприятий (Isaure et al., 2005; Panfili et al., 2005). В данной почве ганит ассоциирован с техногенным виллемитом.

Превращение в почве цинкита в Zn-содержащие слоистые октаэдрические фазы

Исследования начинались с адсорбции Zn такими активными почвенными компонентами, как органическое вещество, глинистые минералы и (гидр)оксиды железа и марганца. Разработаны модели поверхностной адсорбции Zn с учетом всех этих индивидуальных фаз-носителей (Weng et al., 2001).

Но недавнее изучение сорбции Zn чистыми минералами показало также возможность вхождения цинка в состав новообразованных минералов. В зависимости от природы поверхности минералов и кинетики поступления Al и Si из первичных минералов, новообразованные фазы могут быть представлены октаэдрическими структурами или филлосиликатами (глинистыми минералами) (Schlegel et al., 2001; Ford, Sparks, 2000; Nachtegaal, Sparks 2004). Кроме того, Zn-содержащие триоктаэдрические структуры получены в лаборатории в опытах с почвами (Voegelin et al., 2002). Изучение почв, сильно загрязненных отходами литейного производства, подтвердило образование как Zn-содержащих филлосиликатов, так и Zn-содержащих триоктаэдрических структур (Manceau et al., 2000; Juillot et al., 2003). Кроме того, обнаружены слоистые Zn-фазы в гиббситоподобных диоктаэдрических слоях глинистых минералов в кислых почвах (Scheinost et al., 2002) и в составе смешанослойного оксида марганца – литиофорита (Manceau et al., 2003; Manceau et al., 2004). Общая черта всех этих частиц – вхождение Zn в октаэдрические сетки слоистых минералов. Но информация о количественных показателях образования Zn-содержащих частиц весьма ограничена.

Чтобы разобраться в этом вопросе, в течение четырех лет изучали частицы Zn в почве, специально загрязненной цинкитом ZnO в виде пыли, образующейся при производстве латуни (Voegelin et al., 2005). Для этого использовали открытые сверху лизиметры, заполненные снизу карбонатной породой, а сверху – суглинистой бескарбонатной почвой; в лизиметрах выращивали растения. Почва содержала 15 г/кг органического углерода, pH – 6.5, емкость катионного обмена – 55 ммоль/кг. Почва была загрязнена порошком, снятым с фильтра латунного производства. Порошок содержал 654 мг Zn/кг, 65 мг Cu/кг, 12 мг Pb/кг, 0.3 мг Cd/кг. Это соответствует 850 мг/кг цинкита ZnO и 100 г/кг латуни примерного состава $Cu_{0.6}Zn_{0.4}$. После загрязнения начальное содержание в почве составило 2800 мг Zn /кг, 410 мг Cu/кг, 100 мг Pb/кг и 10 мг Cd/кг (Voegelin et al., 2005).

Состав Zn-содержащих частиц анализировали с помощью EXAFS-спектроскопии. Спектр исходной загрязненной почвы хорошо согласуется со спектром цинкита, отражая состав главного поллютанта. После двух месяцев опыта все еще доминировало спектральное участие ZnO. Но между вторым и четвертым месяцем опыта спектр почвы менялся радикально: пики, относящиеся к цинкиту, уменьшились. В дальнейшем в период с 9 до 47 месяцов изменения в характере спектра были незначительны. Отмечены пики, относящиеся к Zn-содержащим триоктаэдрическим структурам и Zn-филлосиликатам (рис. 3).

Чтобы лучше понять состав продуктов растворения ZnO, изучали распределение цинка в срезах площадью 2.4×2 мм через 36 мес с начала инкубации, используя синхротронную рентгеновскую технику. Строение почвы весьма сложно. Встречаются три разные зоны: обогащенные железом и марганцем, органические остатки и глинистая дисперсная матрица. Соответственно получено три группы EXAFS-спектров. Характерные спектры для каждой из зон показаны на рис. 4. Сходство спектра глинистой матрицы с обобщенным спектром образца означает, что доминирует Zn диффузно рассеянный в глинистой матрице. Спектр глинистой мат рицы соответствует спектру Zn-содержащих триоктаэдрических структур (рис. 4). Спектр области, обогащенной органическим веществом, схож со спектром Zn-фитата, полученного ранее для цинка, сорбированного на корнях растений (Sarret et al., 2002). Спектр Fe-Mn зоны типичен для Zn, сорбированного на оксиде марганца – бернессите (Manceau et al., 2002). В противоположность спектру глинистой матрицы, спектры органической и железо-марганцевой зон показывают низкое содержание цинка. В составе глинистой матрицы содержится 64%

валового Zn, в органической зоне – 29%, а железо-марганцевой – еще меньше (Voegelin et al., 2005).

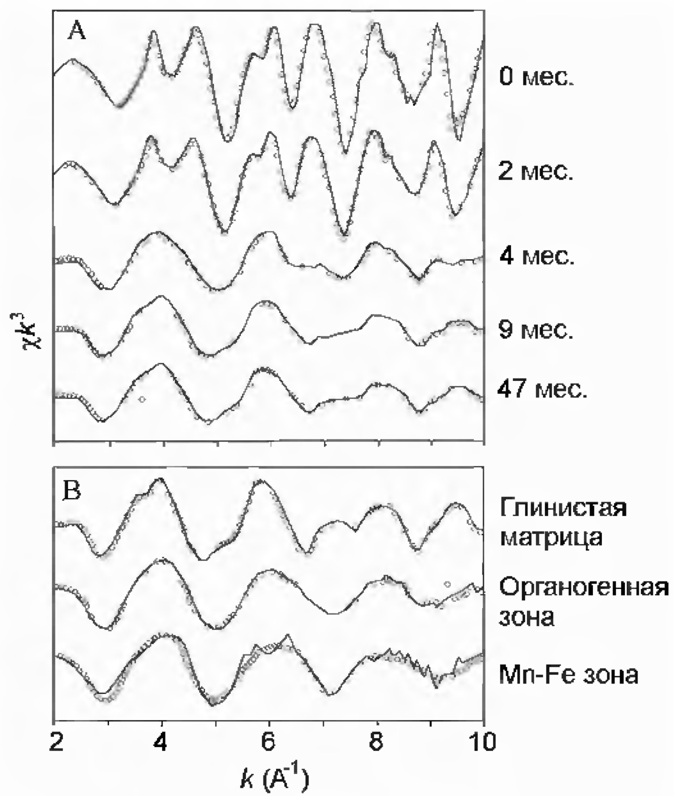


Рис. 3. EXAFS-спектры Zn-содержащих фаз из исходных образцов почвы, отобранных в разные сроки инкубации (А) и из характерных зон (В). Исходные спектры (сплошная линия) аппроксимировались спектрами ZnO, Zn-содержащих слоистых триоктаэдрический структур, Zn-фитата и водорастворимого Zn (точечная линия) (Voegelin et al., 2005).

Методом главных компонент установлено, что Zn находится как в тетраэдрических, так и октаэдрических координациях. В тетраэдрической координации цинк находится в органогенных фитатах. У гидратированного адсорбированного Zn октаэдрическая координация. Известно, что тетраэдрически координированный цинк всегда адсорбирован внутрисферно, тогда как октаэдрически координированный может быть как в составе внутренней, так и внешней сферы.

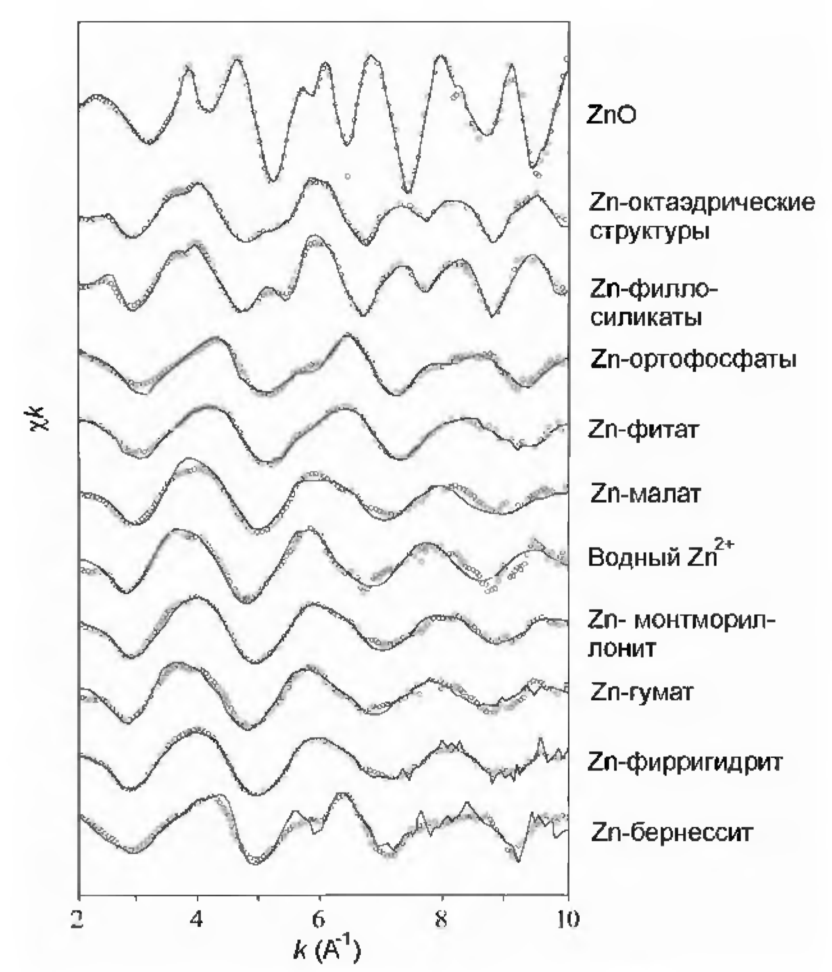


Рис. 4. EXAFS-спектры Zn-содержащих фаз (сплошная линия) и почвенных фаз (точечная линия) (Voegelin et al., 2005).

Выделено 6 фаз: цинкит как начальная фаза поллютанта, а также природные соединения. Среди них Zn-содержащие триоктаэдрические структуры, Zn-филлосиликаты, Zn-фитат как тетраэдрически координированная форма адсорбированного цинка, Zn-бернессит и гидратированный адсорбированный октаэдрически координированный цинк, табл. 10 (Voegelin et al., 2005).

Результаты анализа обобщенных спектров показывают, что основная доля ZnO растворяется уже через 9 мес, и половина общего цинка входит в состав новых осадков, преимущественно Zn-содержащих триоктаэдрических структур, включая Zn-филлосиликаты. Спектр почвы через 47 мес опыта содержит 51% Zn в составе триоктаэдрических структур; 30% Zn-фитата и 18% гидратированного цинка.

Таблица 10. Состав частиц цинка до и после четырехлетней инкубации цинкита в почве по данным EXAFS-спектроскопии (Voegelin et al., 2005), %

Вариант	Цинкит	Zn-триоктаэдрические структуры	Zn-филлосиликаты	Zn^{2+}-водный	Zn-фитат	Zn-бернессит
Почва до инкубации	80	0	14	0	0	5
Почва после инкубации	0	37	14	18	30	5
Глинистая матрица после инкубации	0	60	18	14	21	0
Органическая зона	0	25	0	12	69	0
Fe-Mn зона после инкубации	0	0	0	20	51	29

В глинистой матрице доля фракции Zn-содержащих триоктаэдрических структур достигает 78%. При этом доля Zn-содержащих филосиликатов среди цинк-содержащих осадков не превышает 20%.

В области, обогащенной органическим веществом (остатки корней), доминируют Zn-фитаты – 69% Zn, а также присутствуют Zn-содержащие триоктаэдрические структуры – 25% Zn и гидратированный цинк – 12% Zn. Этот результат согласуется с данными, полученными при выращивании растений на гидропонике: фосфаты Zn образуются преимущественно на корнях (Sarret et al., 2002).

В железо-марганцевой области присутствуют следующие фазы: Zn, адсорбированный на бернессите – 29%, Zn-фитат – 51% и гидратированный цинк – 20% (табл. 10).

Таким образом, исходного ZnO через 47 мес инкубации почвы уже не было. После инкубации почвы доминирует фракция Zn-содержащих триоктаэдрических структур, а доля Zn-содержащих филосиликатов гораздо ниже (табл. 10). Предыдущий анализ почв, загрязненных отходами металлургической промышленности, выполненный с применением EXAFS-спектроскопии, показал присутствие тех же фаз: Zn-содержащих триоктаэдрических структур (Juillot et al., 2003) или Zn-содержащих филосиликатов (Manceau et al., 2000). При сорбции Zn пирофиллитом вначале образуется триоктаэдрические структуры, стабилизированные кремнием в межслоевом пространстве, чему благоприятствует высокая концентрация в растворе Al и Si (Ford, Sparks 2000; Ford et al., 1999). Но термодинамические расчеты показывают, что Zn-содержащие триоктаэдрические структуры должны спонтанно трансформироваться в Zn-содержащие филосиликаты. Следовательно, фактическое доминирование Zn-содержащих триоктаэдрических структур говорит о том, что образование Zn-содержащих осадков не полностью контролируется термодинамикой, а также зависит от кинетического фактора. Этапом, ограничивающим реакции, может быть скорость поступления Al и Si из почвенных минералов в Zn-содержащий раствор вокруг растворимых зерен цинкита ZnO.

Влияние хелантов на соединения цинка в почвах

На вышеописанной загрязненной почве в окрестностях Парижа изучалось в лаборатории действие хелантов на экстрагируемость тяжелых металлов (Kirpichtchikova et al., 2006). Изучали влияние цитрата, этилендиаминдиянтарной (ЭДДЯ) и этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислот на формы соединений цинка в почве. Опыты по десорбции металлов проводили путем простой экстракции цитратом, ЭДТА или ЭДДЯ. Дозы ЭДТА и ЭДДЯ брались из расчета 1.4 моль хеланта на сумму металлов (Zn + Pb + Cu). Доза менее селективного цитрата (используемого в форме 0.1 M $C_6H_8O_7$ + 0.1 M NaOH с pH 5.5) рассчитывалась из расчета 1.4 моль хеланта на сумму металлов (Zn + Pb + Cu + Fe + Ca).

На рис. 5 показаны EXAFS-спектры почвы до и после этих обработок вместе со спектрами основных четырех Zn-фаз в почве.

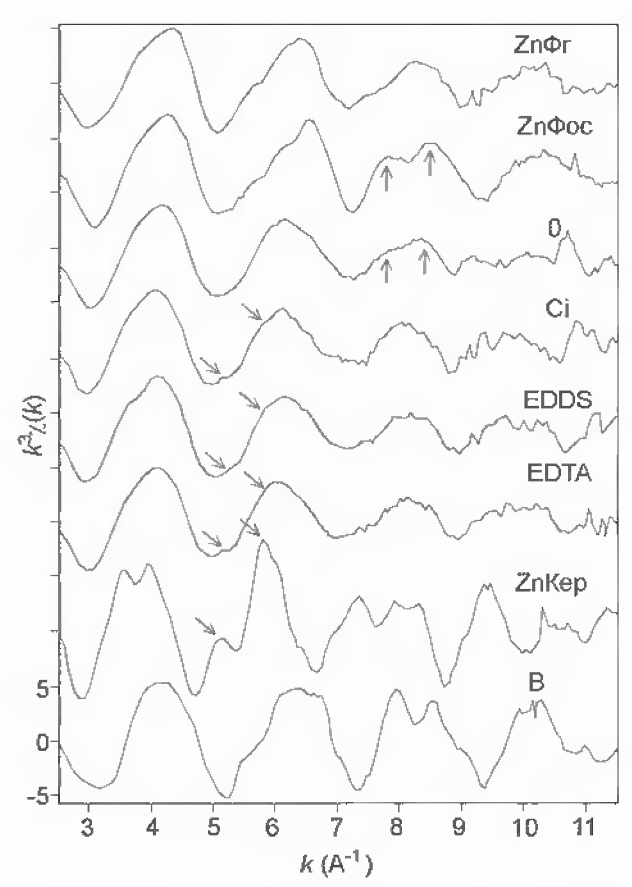


Рис. 5. EXAFS-спектры исходной почвы (0) и остатков после суточной обработки цитратом (Ci), ЭДДЯ (EDDS) и ЭДТФ(EDTA). Условные обозначения: ZnФг – Zn-ферригидрит; ZnФос – Zn-фосфат; ZnKep – Zn-керолит; B – виллемит.

Все химические обработки изменили форму второй и третьей осцилляции EXAFS-спектра, делая их более симметричными, чем они были у исходных почв. Особенно это относится к дублету на третьей осцилляции, который характерен для фосфата цинка (стрелки на рис. 5). Фосфат цинка присутствует в контроле, но пропадает после химической обработки почвы.

Все три хеланта удаляют из почвы одинаковое содержание (40–43%) цинка. Чтобы определить состав оставшихся частиц цинка, спектры аппроксимировали линейной комбинацией четырех известных Zn-фаз (табл. 11).

Таблица 11. Доля цинка в составе минеральных фаз по данным синхротронной рентгеновской техники после обработки загрязненной почвы хелатами (Kirpichtchikova et al., 2006), %

Вариант	Zn-ферригидрит	Zn-керолит	Виллемит	Zn-фосфат
Контроль	30	24	11	28
Цитрат	52	29	12	0
ЭДДЯ	54	29	10	0
ЭДТА	46	30	17	0

Примечание. Виллемит – Zn_2SiO_4; керолит – $Si_4(Mg_{1.65}Zn_{1.35})O_{10}(OH)_2{\cdot}nH_2O$.

В обработанной почве резко возрастает доля Zn-ферригидрита, на втором месте Zn-керолит, а на третьем – виллемит. Содержание фосфата цинка (занимавшего второе место в контроле) снизилось до величины ниже предела обнаружения.

Растворимость фосфата цинка подтверждается количеством P и Zn в экстракте. Молярное отношение Zn : P = 1.0 для ЭДДЯ и 1.5 – для ЭДТА, последнее значение отвечает дигидрату фосфата цинка. С другой стороны, низкое отношение Zn : P = 0.4, полученное при обработке почвы цитратом, говорит о том, что цитрат экстрагирует и другие фосфат-содержащие фазы.

Если считать, что в цитратной вытяжке молярное отношение Zn : P = 1.5, то 6 из 24% фосфора связано с цинком, а остальные 18% извлечены из соединений с другими катионами: Fe и Ca. Это согласуется с известными данными о низкой селективности цитрата по отношению к металлам. При сочетании химических экстракций с EXAFS-анализом доказано,

что цитрат, ЭДДЯ и ЭДТА селективно растворяют именно фосфат цинка. Практически инертны к такой обработке Zn-ферригидрит, филлосиликаты и виллемит – основные формы цинка в данной почве.

Таким образом, опыты показали значительное удаление тяжелых металлов из почвы за короткий срок. Внесение хелантов в загрязненную почву, содержащую фосфаты металлов, может усилить ремедиацию. Использование ЭДДЯ и особенно дешевого цитрата привлекает тем, что их молекулы и комплексы легко деградируют и поэтому не опасны (Dodge, Francis, 1994; Huang et al., 1997; Vandervivere et al., 2001b). Хотя имеют тонкости. Степень деградации металл-цитрат зависит от их природы. Тридентантные комплексы цитрата с Cu и Pb более устойчивы к биодеградации, чем бидентантные с Fe и Ni (Francis et al., 1992).

Напротив, несмотря на высокую мобилизующую способность и селективность к тяжелым металлам, ЭДТА не приемлема для ремедиации из-за низкой способности комплексов к биодеградации (Bolton et al., 1993; Egli, 2001). Известно, что ЭДТА и ее комплексы, особенно с Zn, Cu, Pb, сохраняются в почве несколько лет (Nowack et al., 1997; Satroutdinov et al., 2000) и поступают в грунтовую воду. Обычная биохимическая и химическая обработка сточных вод не разрушает прочные комплексы ЭДТА (Gardiner, 1976; Hinck et al., 1997). Кроме того, ЭДТА токсична по отношению к фотосинтезирующим организмам, ингибирует деление клеток, синтез хлорофилла и продукцию грибов. Выявлено также опасное действие ЭДТА даже в низкой концентрации на теплокровных животных (Kirpichtchikova et al., 2006).

ГЛАВА 6. СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Распространение, минеральный состав и токсичность

Содержание мышьяка в земной коре низкое – 1.8 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Минералов мышьяка весьма много: в настоящее время идентифицировано более 300 арсенатов и минералов, закрепляющих As (Manceau et al., 2002). Наиболее распространенных минералов гораздо меньше. К ним относятся сульфиды: реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3, а также оксид – арсенолит As_2O_3. Распространены арсениды железа, кобальта, никеля и смешанные сульфиды с этими металлами, среди них: лёллингит $FeAs_2$, саффлорит CoAs, никелин NiAs, раммельсбергит $NiAs_2$, арсенопирит FeAsS, кобальтин CoAsS, энаргит Cu_3AsS_4 и герсдорфит NiAsS (Гринвуд, Эрншо, 2008). С разнообразием минералов мышьяка связана трудность идентификации фаз As в почвах.

Кларк мышьяка в почвах – 8.7 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), по Боуэну (Bowen, 1979) – 6 мг/кг. В легких почвах содержание мышьяка ниже, чем в тяжелых, поскольку As приурочен к глинистой фракции. В почвах России среднее содержание As в тундре и лесотундре 1.6 мг/кг, в почвах подзолистого ряда – 1.2–3.0 мг/кг, в серых лесных почвах – 1.5–9.6 мг/кг, в черноземных и каштановых – 4.5–8.0 мг/кг (Иванов, 1996а).

Мышьяк относится к высокотоксичным элементам первого класса опасности. В России принят норматив ОДК для валового мышьяка: для (су)песчаных почв 2 мг/кг, для кислых (су)глинистых почв 5 мг/кг, для нейтральных (су)глинистых почв 10 мг/кг (Иванов, 1996).

Добытый мышьяк включается в промышленные циклы, и затем, благодаря растворению минералов, поступает в почву и почвенные воды. В Национальном приоритетном списке США опубликована информация о 1000 мест, потенциально опасных для здоровья людей. В этом списке среди неорганических поллютантов As по частоте цитирования занимает второе место после Pb (Manceau et al., 2002). Основным источником техногенного мышьяка являются As-содержащие отвалы руд. Присутствие As в отходах руды, хранящихся длительное время, создает серьезную опасность для окружающей среды. Не удивительно, что возросло внимание к состоянию отвалов, обогащенных мышьяком (Paktung et al., 2003).

Мышьяк постоянно присутствует в фосфоритах в виде примеси, наиболее обычное его содержание 5-12 мг/кг, достигая 100 мг/кг и выше в ожелезненных разновидностях (Иванов, 1996а). Высока концентрация мышьяка в углях некоторых регионов, где она составляет 53 мг/кг, в угольной золе ТЭЦ содержание As многократно возрастает. Почвы сильно загрязняются после использования As-пестицидов, вблизи золоотвалов ТЭЦ, предприятий по добыче и переработке углей, металлов, фосфора. В почвах промышленных регионов в зоне влияния заводов по обработке металлов концентрация As достигает 2470 мг/кг, химических предприятий – до 380 мг/кг, рудников цветных металлов – до 900 мг/кг. Почвы, длительно подвергавшиеся обработке As-пестицидов, могут быть очень сильно загрязнены: до 400-2000 мг As/кг. Такие почвы, где применяли мышьяковые препараты для борьбы с филлоксерой, даже через 80 лет служат причиной отравления местных жителей (Иванов, 1996а).

Мышьяк не относится к числу дорогих утилизируемых компонентов руд и очень часто попадает в отходы при их переработке. В результате при обогащении руд с высоким содержанием мышьяка в основном (до 80%) он попадает в отходы. Так, в оловорудных месторождениях содержание As достигает 2100 мг/кг и почти весь уходит в отвал (Иванов, 1996а). Пустая порода, извлеченная из урановых и золотых рудников, где мышьяк заключен в форме пирита и арсенопирита, представляет собой очень опасную техногенную аномалию.

Формы мышьяка в рудных отходах

Подробно изучена связь между мышьяком и железом в рудных отходах в США, Франции и Канаде. Методами синхротронной рентгеновской техники изучали формы мышьяка в отходах трех золотых рудников в Калифорнии, США (Brown et al., 1999). По данным EXAFS-спектроскопии в отвалах преобладает As(V), который представлен скородитом $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, а также мышьяком (V), адсорбированным на частицах гетита $\alpha FeOOH$ и гиббсита $\gamma Al(OH)_3$ (Brown et al., 1999). В отходах, содержащих обожженную сульфидную руду, образуется

окисленный As(V), замещающий сульфат в кристаллах ярозита [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$], и мышьяк, сорбированный на поверхности гематита αFe_2O_3. В целом, мышьяк, находящийся в составе кристаллических и аморфных осадков (скородит и др.), менее доступен для организмов, чем, сорбированный на поверхности минералов (Brown et al., 1999).

Мышьяк, адсорбированный на гидроксидах железа, скородит и As^{5+}-содержащий ярозит – все эти формы стабильны в кислых условиях, типичных при окислении сульфидов, но их нельзя рассматривать как надежные формы закрепления As. Ярозит как обычный минерал кислых ландшафтов не устойчив при pH > 3 и тогда быстро растворяется, высвобождая As. Аналогично, растворимость скородита сильно зависит от кислотности, скорость растворения минимальна при pH 4 и резко возрастает при увеличении pH (Savage et al., 2000). Хотя внутрисферные комплексы арсената с гидроксидами железа отличаются прочностью (Waychunas et al., 1993, Manning et al., 1998), всегда есть опасность десорбции поверхностного комплекса при изменении условий: при появлении в растворе сильных лигандов, при усилении бактериальной активности и в результате сезонных изменений pH и E_H в гидроморфных почвах и в рудных отвалах.

Обратимся к данным по отвалу свинцово-цинкового рудника Карно на юго-востоке Франции. Рудник был закрыт в 1962 г. (Morin et al., 2003). За годы его работы скопилось 1.5 млн. т сернистых отходов, кроме серы, содержащих в среднем 0.7% Pb; 10% Fe и 0.2% As. Отходы складированы в отвал высотой 6 м. В кислом ручье, вытекающим из-под отвала, концентрация As(III) достигает 80-280 мг/л. На расстоянии первых десятков метров ручья быстрое окисление Fe(II) ведет к соосаждению большого количества As и Fe(III), образующих «бактериальные маты» на дне. Анализ минеральных и органических осадков показал образование редкого обогащенного мышьяком сульфат-гидроксида железа – туелита (tooeleite) – с химической формулой $Fe_6(AsO_3)_4(SO_4)(OH)_4{\cdot}4H_2O$. Туелит образуется совместно с аморфным гидроксидом железа, обогащенным мышьяком в разной степени окисления As(III) и As(V). Во влажный сезон взвесь в истоке ручья содержит туелит совместно с аморфным гидроксидом железа, включающим As(III). В сухой сезон ситуация меняется, доминируют гидроксиды железа, обогащенные As(V), в которых молярное отношение As(V)/Fe(III) достигает 0.6–0.8 (Morin et al., 2003).

В заключении рассмотрим отвалы золотого рудника Кетца Ривер в центральном Юконе, Канада. Рудник эксплуатировался короткое время с 1988 по 1990 гг. За это время образовалось примерно 310 тыс. т сухих и мокрых отходов, представляющих собой опасную техногенную аномалию. Мокрые отходы частично находятся под водой, среднее содержание мышьяка в них 4%. Установлена сложная минералогия мышьяка. Широко распространены гидроксиды железа, на которых As(V) адсорбируется в форме внутрисферного комплекса (Paktung et al., 2003).

Роль гидроксидов железа в закреплении мышьяка

Химический состав гидроксидов железа и арсенатов варьирует очень широко. В состав гидроксидов железа мышьяк входит в разном количестве, от следовых (300 мг/кг) до крайне высокого уровня (27.5%). На графике Fe_2O_3~As_2O_5 (рис. 6) видны разные минералы от гетита и ферригидрита до скородита и Ca-Fe-арсенатов. Основная часть образцов – это гидроксиды железа, у которых молярное отношение Fe : As > 5. Другое облако точек представляет собой частицы скородита и других арсенатов. У них молярное отношение Fe : As составляет от 1 до 1.5. Максимальная концентрация As, адсорбированного на гидроксидах железа в ходе соосаждения, отвечает отношению Fe : As = 1.5. Таким образом, отношение Fe : As >1.5 рассматривается как граничное при переходе от арсенатов к гидроксидам железа.

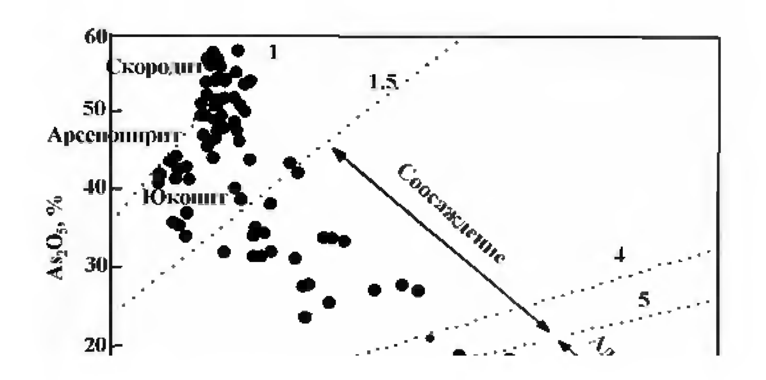


Рис. 6. Зависимость содержания As_2O_5 от Fe_2O_3 в гидроксидах железа и арсенатах в As-обогащенных отвалах, Юкон, Канада. Пунктирные линии отражают отношение As : Fe (Paktung et al., 2003).

Мышьяк гораздо сильнее выщелачивается из сухих отходов, складированных на возвышенности, где его содержание в фильтрующей воде достигает 18–35 мг/л, чем из мокрых, отходов, складированных в низине (содержание в воде 1–4 мг/л). Растворимость мышьяка сильно зависит от состава минералов в рудных отходах. Арсенопирит и пирит находятся в малых концентрациях, эти частицы обычно окружены вторичными арсенатами и гидроксидами железа, что ограничивает окислительное растворение сульфидов. Поэтому участие сульфидов в высвобождении As незначительное. Скородит занимает 31% от массы всех As-минералов в сухих отходах и 13% – в мокрых. При этом мокрые отходы богаче гидроксидами железа, а сухие – рентгеноаморфными арсенатами Fe(III) (Paktung et al., 2003).

Сильное выщелачивание мышьяка из сухих отходов связано с высокой долей As-минералов и низкой долей гидроксидов железа. Величина pH воды, фильтрующейся из отходов, в среднем составляет 8.3. В слабощелочных условиях ферриарсенат термодинамически не устойчив. Особенно это справедливо для соединений с отношением Fe : As < 4. Растворимость арсенатов увеличивается с ростом доли кальция: Ca-Fe арсенаты гораздо более растворимы, чем бескальциевые Fe-арсенаты. Поскольку Ca-Fe арсенаты менее устойчивы, чем гидроксиды железа, интенсивное высвобождение мышьяка из ферриарсенатов в сухих отходах не удивительно.

Другой фактор, определяющий вынос As из отходов, – форма мышьяка на поверхности частиц гидроксидов железа. По данным EXAFS-спектроскопии арсенат-ионы образуют, в основном, прочные бидентантные комплексы на частицах гидроксидов железа (Paktung et al., 2003). После быстрого высвобождения арсенатов с поверхности гидроксидов железа, дальнейшая десорбция As с течением времени замедляется.

На поверхности гетита αFeOOH образуются прочные комплексы с As(III). Установлена бидентантная, биядерная связь As(III) с поверхностью, аналогичная связям, образуемым с другими оксианионами на гетите при внутрисферном механизме закрепления. Поверхностный комплекс As(III)-гетит устойчив к окислению, что доказано методом XANES-спектроскопии (Manning et al., 1998). Благодаря своей устойчивости, этот комплекс играет важную роль в закреплении арсенатов.

Восстановленная форма – арсенит – более токсична, чем окисленная. У обеих форм As сильное сродство к оксидам железа, хотя они противоположно реагируют на изменения pH. В интервале pH 3-10 количество адсорбированного арсената на оксидах железа уменьшается с ростом pH, тогда как адсорбция арсенита увеличивается с максимумом при pH 9 (Jain, Loeppert, 2004). Количество адсорбированного As(V) на гетите максимально при pH 9. В этом состоит отличие от поведения арсенита, адсорбция которого максимальна в кислой среде. При этом в нейтральной среде As(III) более прочно закреплен на поверхности гидроксида железа, чем As(V) (Manning et al., 1998). Это объясняется различием в структуре комплексов As(III) и As(V).

В закреплении мышьяка большую роль играют гидроксиды железа. Окисление Fe(II) до Fe(III) катализируется при активном метаболизме микроорганизмов, таких как *Acidithiobacillus ferrooxidans*. В результате образуются биогенные гидроксиды железа, которые включают в

свою структуру или адсорбируют на своей поверхности токсичные элементы (Brown et al., 1999; Morin et al., 2003). В кислых дренажных водах микробное окисление железа и нейтрализация кислотности приводят к осаждению сначала сульфатов, а затем гидроксидов в последовательности: ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, швертманит $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$, ферригидрит $2Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 4H_2O$, гетит $\alpha FeOOH$ или лепидокрокит $\gamma FeOOH$. Такие химические реакции сильно ограничивают подвижность мышьяка в почвах.

В опытах совместного соосаждения Fe и As начальное закрепление мышьяка значительно выше, чем при адсорбции на уже синтезированных частицах гидроксидов железа. Адсорбционная плотность достигала 0.7 моля As(V) на моль Fe(III) в совместно осажденных осадках по сравнению с 0.25 моля As(V) на моль Fe(III) на предварительно синтезированном ферригидрите (Fuller et al., 1993).

Свежеосажденные частицы гидроксида представляют собой дискретные цепи полимера диоктраэдрического железа с минимумом поперечных связей (Waychunas et al., 1993). Совместное осаждение с арсенатом тормозит рост частиц ферригидрита. Поперечные связи в структуре ферригидрита образуются только в отсутствие арсената. Другими словами, при старении ферригидрит полимеризуется лишь при высвобождении мышьяка в раствор. Пока отношение Fe : As ниже 5, гидроксиды железа не устойчивы, и продолжается постепенное высвобождение мышьяка. Оно сопровождается полимеризацией и старением частиц гидроксидов железа (Paktung et al., 2003).

Прочному закреплению мышьяка частицами (гидр)оксидов железа препятствует конкуренция со стороны других оксианионов: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}. Так, при высокой концентрации в растворе фосфатов адсорбция As(V) почвой резко снижается (Manning, Goldberg, 1996). Поэтому фосфаты применяют для экстрагирования мышьяка из почв (Jackson, Miller, 2000).

Органические молекулы подобно фосфатам повышают биологическую доступность мышьяка. Адсорбция As(III) на гетите $\alpha FeOOH$ уменьшается в присутствии гуминовых кислот и фульвокислот и, особенно, лимонной кислоты (Grafe et al., 2001). Что касается арсената, то его адсорбция снижалась при участии гуминовой кислоты и фульвокислот, но не лимонной кислоты. Органические молекулы затрудняют электростатическое взаимодействие As(V) с поверхностью гетита. Конкуренция органических лигандов зависит от pH среды.

Влияние редокс условий на выход As из отвалов-ветлендов

Поскольку у мышьяка переменная степень окисления, его поведение сильно зависит от редокс условий в почвах. Наиболее обычные формы окисленности мышьяка (III) и (V) четко различаются на XANES-спектрах (рис. 7). При этом вид доминирующей формы зависит от pH и E_H. В водной среде при нейтральном pH арсенат представлен в основном как $H_2AsO_4^-$, а арсенит имеет форму H_3AsO_3 (Cullen, Reomer, 1989). Рассмотрим влияние редокс условий на выход As в переувлажненных почвах.

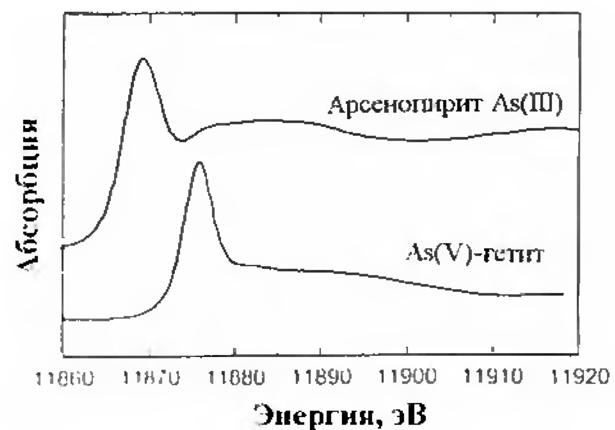


Рис. 7. XANES-спектры поглощения, содержащие К-края атомов As в составе As-гетита и арсенопирита (Paktung et al., 2003).

До принятия в Канаде в конце 70-х годов строгих законов по добыче руды ее отходы часто размещали в пониженных участках рельефа (в оврагах и озерах), куда сбрасывали воды от обогатительных фабрик. Такой непродуманный путь складирования отходов привел к образованию загрязненных ветлендов (переувлажненных почв) вблизи старых рудников (Kwong et al., 1997).

В районе Кобальт, Канада, многолетнее складирование рудничных отходов привело к обширному загрязнению As почвогрунтов, а также поверхностных и грунтовых вод. Общая концентрация As в поверхностных водах варьирует от 11 до 20000 мг/л, превышая предел для питьевой воды (25 мг/кг) и для гидробионтов (5 мг/л) на порядки (Beauchemin, Kwong, 2006). В этих отходах песчаного размера минералы представлены кварцем, хлоритом, полевыми шпатами, кальцитом, доломитом и слюдой. Каолинита, смектитов и (гидр)оксидов железа и марганца – очень мало. Содержание мышьяка в отходах достигает 1000–1500 мг/кг. В основном As находится в предельно диспергированном состоянии или адсорбирован на других минералах. В отсутствии (гидр)оксидов железа и марганца основные фазы-носители мышьяка – это Al-содержащие фазы и карбонаты (Violante, Pigna, 2002; Goldberg, Glaubig, 1988). Наиболее важные факторы, контролирующие стабильность As-минералов, – попеременное обводнение и высушивание почвы, влияющие на редокс режим и pH почвенного раствора. Во время обводнения восстановительные условия способствуют подвижности As за счет прямой редукции As(V) в As(III) или за счет восстановления носителя Fe(III) с последующей редукцией высвободившегося As(V). Редукция As(V) в As(III) превращает металлоид в более токсичную и подвижную форму, что способно ухудшать качество воды.

В ходе модельных опытов с этими отходами редокс потенциал E_H всех суспензий быстро уменьшился с 250–300 до 0–100 мВ через 7 сут и стабилизировался на уровне 50 мВ через 14 сут, вплоть до окончания опыта через 30 сут (рис. 8А) (Beauchemin, Kwong, 2006). Редукция привела к росту содержания водорастворимого As. Внесение глюкозы значительно (на 1.2 ед) снизило величину pH суспензии и заметно ускорило растворение As, его содержание в воде достигло 36 мг/кг через 14 сут, тогда как без глюкозы такое количество было достигнуто только через 30 сут (рис. 8Б).

Известно, что (гидр)оксиды железа – основные сорбенты мышьяка (Violante, Pigna, 2002; Водяницкий 2008б). Молярное отношение оксалаторастворимых As/Fe через 30 сут ре-

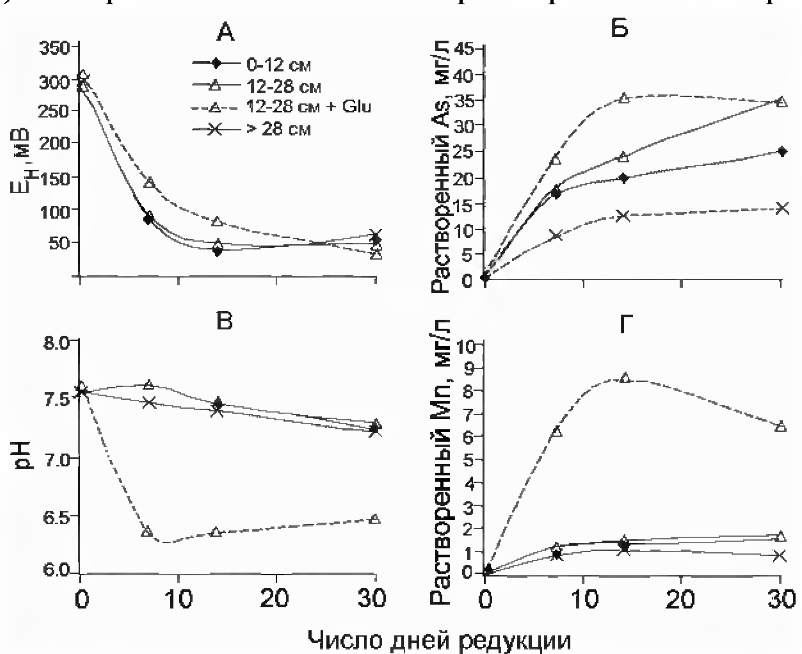


Рис. 8. Изменение E_H, pH и концентрации растворенных элементов As и Mn в вытяжках осадка ручья Милл Крик, р-н Кобальт, Канада, в ходе редукционной фазы опыта (Beauchemin, Kwong, 2006).

дукционного опыта достигло 0.5–1.5 или 500–1500 мMAs/MFe (Beauchemin, Kwong, 2006). Это очень высокое отношение. Фактически арсенатный модуль As/Fe при максимальной адсорбции на ферригидрите составляет около 160

мMAs/ MFe. Сильное завышенное значение арсенатного модуля означает, что в данных отходах основной источник мышьяка не связан с (гидр)оксидами железа.

Согласно рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Beauchemin, Kwong, 2006), основной пик As у исходного образца наблюдался при 7 эВ относительной энергии; это отвечает окисленным частицам As(V). Пик при 2 эВ отражает редукцию As(V) до As(III) (рис. 9). Добавление глюкозы приводит к понижению окислительного статуса мышьяка до As(-I).

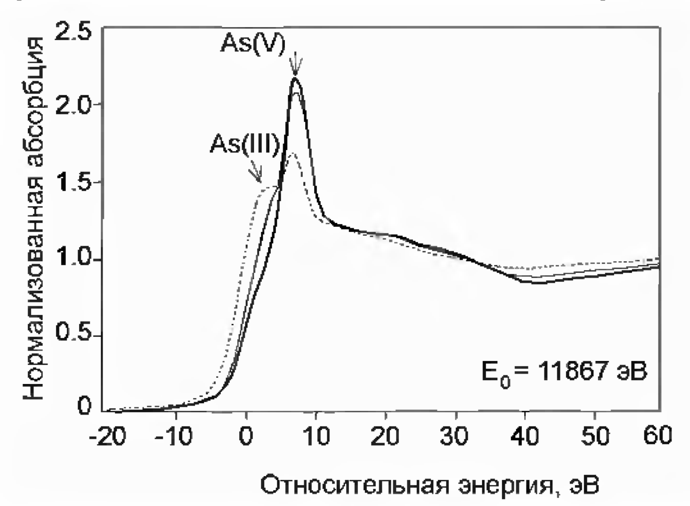


Рис. 9. Состав частиц As после редокс обработки осадка ручья Милл Крик, р-н Кобальт, Канада, по данным EXAFS-спектроскопии (Beauchemin, Kwong, 2006). Исходный образец – жирная линия; после 30 сут редукции – пунктирная линия; реокисленный образец – тонкая линия.

Частицы As(-I) представлены редким литогенным минералом саффлоритом (арсенидом кобальта) $CoAs_2$. В начале опыта в частицах этого минерала было включено 14% от всего мышьяка. Через 30 сут редукции доля As(V) уменьшилась до 43%, а доля As(III) возросла с 12 до 57%. Литогенный саффлорит оказался неустойчивым в условиях редукции без глюкозы (табл. 12).

Напротив, при внесении глюкозы 30% мышьяка входило в состав саффлорита. Кроме того, образовались промежуточные As-фазы, содержащие As(III) и As(0). Глюкоза значительно влияет на растворение и состав минералов, отражая трансформацию форм мышьяка при микробиологической деятельности. Кроме того, внесение глюкозы значительно усиливает растворение частиц железа и марганца. Это может быть частично связано с уменьшением pH на 1.2 ед.

Таблица 12. Изменение состава минералов As в образце ветланда Милл Крик после 30 сут редукции по данным синхротронной рентгеновской техники (Beauchemin, Kwong, 2006), %

Вариант	As_2O_5	As(V) адсорбированный	Ca-арсенат	Скородит	As_2O_3	Саффлорит	As(V)*	As(III)*
Исходный	45	15	0	7	7	14	74	12
Редукция	34	0	0	9	57	0	43	57
Редукция + глюкоза	7	8	7	7	0	39	30	13

* Суммарное содержание As(V) или As(III).

Во время редукции щелочных почв ход химических реакций ведет обычно к понижению pH до нейтрального (Beauchemin, Kwong, 2006). Значительное снижение pH при внесении органического вещества отражает интенсивную микробную активность в суспензии. При аэробном и анаэробном дыхании бактерий начальный метаболизм глюкозы в пировиноградную кислоту сопровождается образованием 2 молей H^+ на 1 моль глюкозы. В ходе деградации пировиноградной кислоты последовательно образуются различные

органические кислоты. Поэтому интенсивное растворение As, Fe и Mn развивается за счет двух механизмов: биологического (микробного) воздействия и химического растворения за счет снижения pH. Все это благоприятствует осаждению частиц As(-I), что доказано при рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Оба физических метода – XANES- и EXAFS-анализы – показали, что основная доля As(V) в исходном образце трансформируется в более растворимые частицы As(III). Физико-химические свойства раствора образца Милл Крик, редуцированного глюкозой, неблагоприятны для образования сульфидов. Значение E_H уменьшилось не достаточно сильно для сульфат редукции (которая развивается при E_H ниже –150 мВ и pH 7). Осаждение мышьяка в виде сульфидов ведет к образованию аурипигмента As_2S_3 и реальгара As_2S_2, для которых благоприятна редуцированная, кислая и богатая серой среда (La Force et al., 2000; Rochette et al., 2000).

Обобщенный характер окислительного состояния осадка ручья Милл Крик (включая обработанные) сопоставляется с различными соединениями As (рис. 10). В осадке, выдержанном в лаборатории до начала редокс опыта (0 сут), у мышьяка высшая окисленность (V). Это характерно для Ca-арсената, скородита, As_2O_5, а также As(V), адсорбированного на гидроксидах железа. Через 30 сут редукции с участием глюкозы его окисленность уменьшилась до (-I), что отвечает

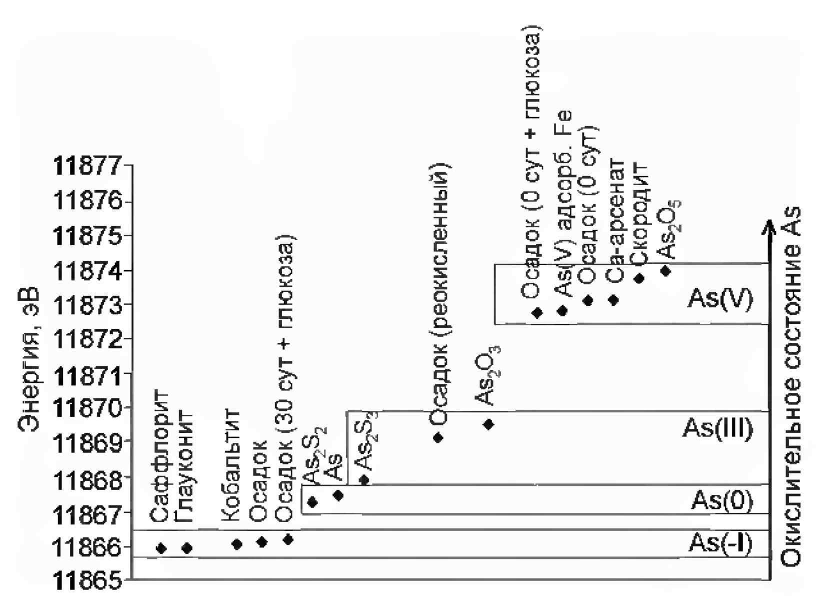


Рис. 10. Окислительное состояние мышьяка образцов осадка ручья Милл Крик, р-н Кобальт, Канада и некоторых соединений As (Beauchemin, Kwong, 2006).

осадку в естественном состоянии, а минералами-носителями As(-I) выступают саффролит, глаукодот, кобальтит. В реокисленном осадке у мышьяка окисленность (III), что отвечает соединению As_2O_3.

В заключение отметим, что многие As-содержащие отвалы слишком токсичны, чтобы можно было рассчитывать на самопроизвольное заселение и рост самых устойчивых растений. Современные западноевропейская и американская мелиоративные технологии ориентируются скорее на инактивацию почв, чем на удаление загрязненной почвы (Van der Lebie et al., 2001). Последнее мероприятие дорого, требует мест для захоронения грязной почвы, а также запасов чистой почвы. Все минералогические и геохимические исследования доказывают, что нет простого средства, которое продолжительно закрепит мышьяк в окисленных и умеренно восстановленных почвах. Современный подход ориентируется на кооперацию и поиск активных мелиорантов для максимального снижения биологической доступности экзогенных токсичных металлов и металлоидов.

ГЛАВА 7. СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ

Распространение, минеральный состав и токсичность

Сурьма Sb, как и мышьяк, относится к металлоидам. Кларк сурьмы в земной коре всего 0.2 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Число минералов сурьмы велико и превышает 150, среди них доминируют халькогениды (92). Главный рудный минерал – антимонит Sb_2S_3 (Иванов, 1996). Сурьма концентруется в составе каменного угля, а также – в составе Sb-Au руд. В золе углей содержание сурьмы варьирует от 10 до 500 мг/кг.

По Боуэну кларк Sb в почвах равен 1 мг/кг, по современным данным – менее 1 мг/кг (Filella et al., 2002b). Содержание сурьмы в почвах сильно варьирует: в подзолах и песчаных почвах в среднем 0.19, в гистосолях 0.28, в (су)глинистых почвах 0.76, в черноземах 1 мг/кг (Иванов, 1996).

Трудность идентификации фаз сурьмы в почвах связана как с разнообразием ее минералов, так и с малой их концентрацией. Именно низкое содержание Sb в фоновых почвах исключает применение EXAFS-анализа для идентификации фаз сурьмы.

В окружающую среду сурьма попадает за счет таких природных процессов, как выветривание горных пород и вулканическая активность (Wedepohl, 1995). Существуют природные сурьмяные геохимические провинции. Среди них выделяется Ферганская долина в Узбекистане. Здесь Sb играет важную роль в патогенезе нарушения функции щитовидной железы (Фузайлов, 1984). Вдыхание пыли, содержащей Sb, приводит к пневмонии, фиброзу, раку легких (Flower, Goering, 1991).

Но содержание Sb в почве и воде возрастает вблизи сурьмяных рудников и в местах антропогенного воздействия. Сурьма рассматривается как опасный полютант в США и Европейском Союзе (Mitsunobu et al., 2006; Leuz et al., 2006). По своей токсичности, распространенности и способности накапливаться она входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы (Wood, 1974; Витковская, Дричко, 1998). В то же время В.В. Иванов (1996, с. 222) подчеркивает, что «Сурьма почти не изучена экологически и геохимически. Сведений о ее биологической и токсикологической значимости недостаточно, так же как и данных по техногеохимии».

Сурьма используется в мире в большом количестве (около 100 000 т/год) в основном в сплавах для аккумуляторов, а также в виде неметаллической продукции (Гринвуд, Эрншо, 2008). Значительная часть произведенной сурьмы через какое-то время поступает в окружающую среду. Загрязнение почв техногенной сурьмой происходит вблизи предприятий цветной и черной металлургии, при производстве цемента, кирпича, а также при сжигании угля. Сурьма накапливается в почвах вокруг рудников и металлургических заводов, на военных полигонах и вдоль дорог за счет пыли (Fillella et al., 2002a; Scheinost et al., 2006). Обширное загрязнение сурьмой почвы и растений в старых зонах разработки месторождений полезных ископаемых обнаружено в Великобритании (цит. по Витковской, Дричко, 1998).

При промышленном загрязнении содержание сурьмы может достичь экстремальных значений 200–280 мг/кг, притом, что ПДК для Sb варьирует от 4.5 в России (Орлов и др., 2002) до 7 мг/кг в некоторых других странах (Витковская, Дричко, 1998).

Сорбция Sb(III) и Sb(V) на гидроксидах железа

Подвижность сурьмы контролируется сорбционными процессами на поверхности минералов (Fillella et al., 2002b). Как Sb(III), так и Sb(V) в почвах прочно закрепляются гидроксидами железа и оксидами марганца (Crecelius et al., 1975; Brannon, Patrick, 1985) или органическим веществом (El Bilali et al., 2002) и слабо – глинистыми минералами (Leuz et al., 2006). EXAFS-спектроскопия почв, взятых на военном полигоне, показала сильную приуроченность сурьмы к гидроксидам железа (Scheinost et al., 2006). Но механизм связи их пока не ясен. На сорбцию Sb влияет состояние поверхности сорбента и величина pH (Ambe, 1987; Thanabalasigam, Pickering, 1990; Tighe et al., 2005). Максимальная сорбция Sb(V) на гидроксидах железа наблюдается в кислом диапазоне и сохраняется до pH 7 (Ambe, 1987; Tighe et al., 2005).

Поверхность минерала, не только связывает ионы металла, но и ускоряет редокс реакции, такие как окисление Fe(II), Mn(II) и VO^{2+} (Tamura et al., 1976; Wehrli, Stumm, 1988; Davies, Morgan, 1989). Ионы металла связываются через кислород с лигандами на поверхности минерала за счет внутрисферной координации. Это относится и к сурьме. Так как гидролизуемые частицы $Sb(OH)_4^-$ активно окисляются кислородом и H_2O_2 (Leuz, Johnson 2005; Quentel et al., 2004), то адсорбция Sb(III) гидроксидами железа ускоряет ее окисление. В работе (Belzile et al., 2001) показано, что Sb(III) окисляется в присутствии слабоупорядоченных гидроксидов железа в интервале pH 5-10. Из этого следует, что адсорбция может влиять на окисление Sb(III).

Чтобы изучить этот вопрос, анализировали сорбцию Sb(III) и Sb(V) на самом распространенном гидроксиде железа – гетите (αFeOOH) – в 0.01 и 0.1 М растворах $KClO_4$ в зависимости от значения pH и концентрации сурьмы (Leuz et al., 2006). Окисление частицы Sb изучали в растворе и твердой фазе. На поверхности гетита образуются внутрисферные комплексы как Sb(III), так и Sb(V). Сурьма (III) прочно адсорбируется в широком интервале pH (от 3 до 12), тогда как максимум адсорбции Sb(V) приходится на pH ниже 7 (рис. 11). По-разному сорбируются на гетите As(III) и As(V). Мышьяк (V) максимально сорбируется в интервале pH от 3 до 11, тогда как у As(III) максимум сорбции приходится на более узкий диапазон pH (5–10).

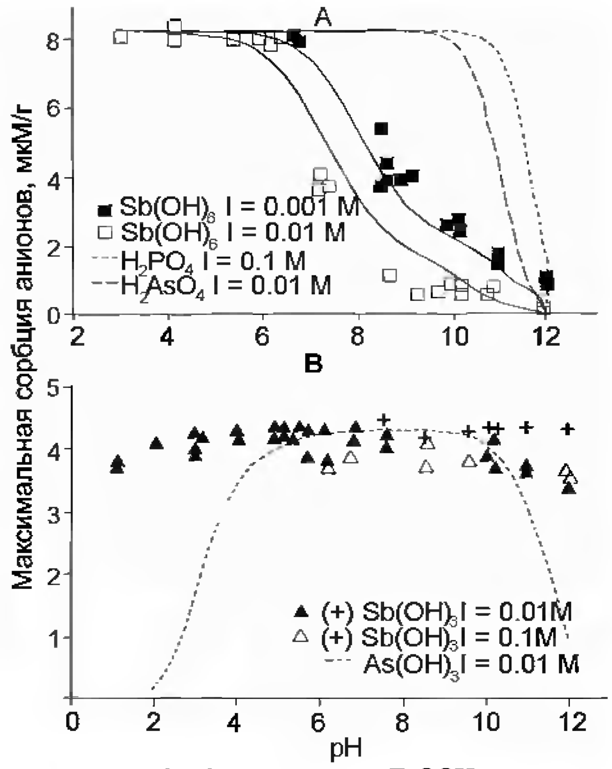


Рис. 11. Сорбция сурьмы, мышьяка, а также фосфора на гетите αFeOOH в зависимости от pH (Leuz et al., 2006). А – соединения Sb(V) и As(V); В – Sb(III) и As(III)

За 7 сут Sb(III), адсорбированная на гетите, частично окислилась. Координация Sb(III) адсорбированной поверхностью увеличивает плотность атомов Sb, что ускоряет процесс окисления. При pH ниже 7 окисление Sb(III) не мобилизует Sb за все 35 сут опыта, тогда как при pH 9.7 до 30% абсорбированного Sb(III) переходит в раствор. Адсорбция Sb(III) гидроксидами железа в щелочном интервале pH может быть главным механизмом окисления и высвобождения Sb(V) (Leuz et al., 2006).

В водной среде обычно доминирует Sb(V), тогда как Sb(III) в окислительных условиях обнаруживается в низких концентрациях (Fillella et al., 2002a). Это может быть результатом прочной сорбции Sb(III) гидроксидами железа (Leuz et al., 2006), а также – следствием ее окисления и высвобождения Sb(V), особенно в карбонатных почвах. Вероятно, что концентрация Sb(III) очень низка и в твердой фазе почв. Действительно, частицы сурьмы в

почве по данным EXAFS-спектроскопии не были представлены Sb(III), а – только частицами Sb(0) или Sb(V), связанными с гидроксидами железа, часто с гетитом (Scheinost et al., 2006). Исследования почв, загрязненных Sb и Sb_2O_3 при выбросе плавильных заводов, показали, что идут окислительные процессы в почвах и доминирует самая окисленная форма Sb(V) (Takaoka et al., 2005).

Влияние редокс условий на доступность сурьмы

Сурьма может существовать в четырех окислительных состояниях (-III; 0; III и V), хотя в почвах наиболее распространены Sb(III) и Sb(V). Поведение сурьмы в огромной степени зависит от степени ее окисления. Токсичность неорганической сурьмы аналогична мышьяку и также зависит от окислительного статуса: Sb(III) более токсична, чем Sb(V). Считается, что сурьма немногим менее опасна, чем мышьяк (Filella et al., 2002a).

В окисленных водах Sb(V) формирует комплексы $Sb(OH)_6^-$, которые образуют осадки Sb_2O_5. Они более растворимы, чем осадки Sb_2O_3 (Fillella et al., 2002a). Сурьма (III) образует $Sb(OH)_3$ в водных растворах и более устойчива в энаэробных условиях (Leuz et al., 2006).

Анализ сурьмы требует количественного измерения содержания форм основной степени окисленности, т.е. Sb(III) и Sb(V). Большинство современных анализов форм сурьмы в воде выполнено с использованием высокочувствительной хроматографии (Mitsunobu et al., 2006). Но работ по выявлению форм частиц сурьмы в твердой фазе до сих пор мало.

Окислительный статус и фазы-носители Sb сравнивали в почвах, содержащих отходы рудника Ичинокава, Япония (Mitsunobu et al., 2006). Кроме того, в лаборатории образцы почв инкубировали с водой при разной степени влажности, чтобы выявить влияние редокс потенциала E_H на окислительный статус и фазы-носители As. Состав частиц Sb в твердой фазе почв можно было анализировать методом EXAFS-спектроскопии, благодаря повышенной концентрации Sb в загрязненной почве. В воде частицы Sb изучали методом спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Вначале был выполнен XANES-анализ Fe и Mn. За счет высокой удельной поверхности, большой емкости адсорбции и широкого распространения в почвах (гидр)оксиды железа и марганца служат фазами-носителями ряда рассеянных элементов, включая Sb (Brannon, Patrick, 1985). Это отражается в факте удовлетворительной корреляции в распределении Fe, Mn и Sb в почвенных образцах. Анализ железа в загрязненных образцах японских почв показал, что абсорбционные пики XANES-спектров отвечают ферригидриту по всему профилю почвы. Подтверждение наличия ферригидрита получено с помощью EXAFS-спектроскопии (Mitsunobu et al., 2006).

С другой стороны, спектры марганца варьируют с глубиной. Количество фракции Mn(II) резко возрастает с глубиной, где доля Mn(II) превышает 90%. Это показывает, что роль оксидов MnO_2 в сорбции сурьмы несущественна. В рисовых почвах ранее получены аналогичные результаты с применением XANES-анализа (Takahashi et al., 2004). Положительная корреляция содержания Fe с количеством Sb (R^2 = 0.72) подтверждает, что фазой-носителем этих металлоидов служат гидроксиды железа.

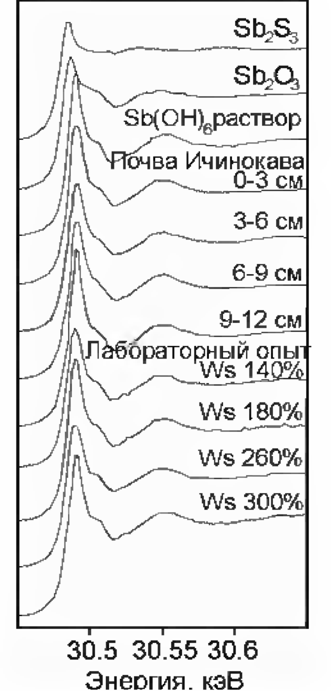


Рис. 12. XANES-спектры Sb-содержащих соединений в почве лабораторного опыта при разной влажности (Ws) и в почве Ичинокава,

Затем были выполнены XANES- и EXAFS-анализы сурьмы в почвах. Абсорбционные пики на XANES-спектре позволяют различать частицы Sb(III) и Sb(V). В исходных почвенных образцах и в лабораторном опыте при различной степени влажности отмечено доминирование Sb(V) (рис. 12). Это подтверждает, что Sb(V) – устойчивое окислительное состояние сурьмы в широком интервале E_H в почвах.

Предыдущие исследования, выполненные с применением

адсорбционных опытов и последовательной химической экстракции (Lintschinger et al., 1998; Belzile et al., 2001; Chen et al., 2003), указывают на (гидр)оксиды железа и марганца и органическое вещество как фазы-носителя сурьмы. Но EXAFS-анализ данной японской почвы показал только единственную фазу-носитель сурьмы – гидроксиды железа.

Наконец, было определено содержание Fe, Mn и Sb в почвенной воде. В окислительных условиях, на глубине 0–3 см содержание растворенного железа низкое, но оно возрастает с глубины 9 см, где усиливается восстановительная обстановка. Содержание Sb в почвенной воде уменьшается с глубиной. Согласно данным спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в воде сурьма преимущественно находится в форме Sb(V). Отмечается обратная корреляция содержания Sb с Fe в воде. Содержание Sb в воде уменьшается при увеличении влажности и снижении редокс потенциала.

ГЛАВА 8. СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА

Распространение, минеральный состав и токсичность

Селен занимает 66-е место среди элементов земной коры (0.05 мг/кг). Общее число его минералов превышает 80, среди них доминируют халькогениды, включая 69 селенидов, которые во многом подобны сульфидам. В Se-содержащих месторождениях наибольшее значение имеют халькопирит (в среднем 68 мг Se/кг), пирит (57 мг Se/кг), галенит, сфалерит, киноварь, антимонит (Иванов, 1996). Наиболее освоенное селеновое сырье – это месторождения меди, на втором месте, сильно уступая, идут Pb-Zn месторождения.

Селен накапливается в углях. Пиритовые желваки в некоторых углях содержат до 500 мг Se/кг и более. Велико содержание Se в горючих сланцах, где оно достигает 25 и даже 100 мг/кг. В фосфор-содержащих черных сланцах концентрация Se доходит до 50-60 мг/кг, при этом в сланцах значительная часть селена закреплена органическим веществом. В штате Вайоминг, США в месторождениях Se-фосфоритов и сопряженных с ними углистоглинистых сланцев содержание Se достигает 700 мг Se/кг (Иванов, 1996).

Селен важный микроэлемент для человека и животных. Для животных требуемое содержание в пище не превышает 0.1-0.3 мг/кг, а при содержании свыше 3-15 мг/кг селен становится токсичным. Вреден как избыток, так и недостаток селена, причем, недостаток более опасен, провоцируя раковые и сердечно-сосудистые заболевания (Ковальский, 1974). Отрицательные геохимические аномалии широко распространены в Китае (30% территории) и СНГ.

Кларк селена в почвах мира не установлен. Для почв США он оценивается в 0.4 мг/кг при повышенном содержании в (су)глинистых почвах. В силу низкого содержания изучение фаз селена в почвах вызывает проблемы.

Селен накапливается в почвах западной части США, где он входит в состав пиритов. Когда эти почвы на сланцах орошаются для нужд сельского хозяйства, литогенный селен становится подвижным и транспортируется с дренажной водой в водоемы, где концентрируется во влаголюбивых растениях и животных, достигая уровня 3000 мг/кг. Известно, что влаголюбивые растения погибали или давали деформированное потомство из-за высокой концентрации Se. Такая проблема стоит в девяти западных штатах США на площади 1.5 млн. акров (Brown et al., 1999). Гибель домашнего скота в зоне Западной фосфатной залежи в штатах Айдахо, Юта и Вайоминг, США, связывают с высоким уровнем содержания Se в воде и растениях (Ryser et al., 2006). При добыче фосфатов, пустую породу с низким содержанием фосфора складируют на поверхности в виде отвалов. В таком отвале, содержащем сланцы, повышен уровень редуцированного селена в виде Se(-II) и Se(0) (Ryser et al., 2005). При выветривании сланцев редуцированные фазы селена окисляются до Se(IV) и Se(VI), которые более растворимы, биологически доступны и подвижны, чем редуцированные формы.

Селеном обогащены осадочные породы, минеральная часть угля, некоторые руды, что в условиях быстрого выветривания приводит к накоплению селена в окружающей среде. Техногенными загрязнителями почв выступают селеновое, серное, медное, никелевое, фосфатное производства, тепловые ТЭЦ, сжигающие уголь.

Влияние редокс условий на доступность селена

Селен встречается в нескольких степенях окисленности: VI, IV, 0 и -II – в различных почвенных и геологических обстановках в зависимости от pH и E_H. В кислой среде Se(-II) образует H_2Se, а в щелочной – выступает как ион Se^{2-}. В кислой среде Se(IV) образует H_2SeO_3, а в щелочной – SeO_3^{2-}. В кислой среде Se(VI) образует $Se_2O_4^{2-}$, а в щелочной – SeO_4^{2-} (Гринвуд, Эрншо, 2008). В редуцированной форме Se относительно стабилен и мало опасен для организмов, но в окисленной форме Se(VI) подвижен в воде и опасен. Селен – главный компонент в селенатах $Se(VI)O_4$, селенитах $Se(IV)O_3$ и элементарном селене Se(0) (Brown et al., 1999).

Поступление Se в корни растений зависит от окислительного состояния почвы, pH, химического и минералогического составов, а также концентрации Se и конкурирующих

анионов: сульфатов и фосфатов (Baylock, James, 1994; Dhillon, Dhillon, 2003). Но главное – это окислительный статус селена. Селенит термодинамически стабилен в умеренно окислительных условиях и испытывает сильное химическое сродство к гидроксидам железа (Balistrieri, Choa, 1987). Селенат наиболее подвижен и легко поступает в растения и фильтруется вглубь почвы. Распределение селенита и селената между твердой фазой и раствором зависит от pH и состава минеральной фазы.

Часто селенат и селенит находятся в нескольких верхних санитиметрах почвы, но глубже они редуцируются до элементарного Se. Редукция идет как биотически, так и абиотически. Когда в процессе ирригации селен реокисляется до селената, он становится высоко подвижным и транспортируется как водный комплекс в дренажной воде. Предложены разные мероприятия, включающие бактериальную редукцию, иммобилизацию и удаление Se из дренажных вод или использование дренажных вод для ирригации земель при выращивании технических культур: хлопка, эвкалипта (Brown et al., 1999).

Так как растения, выращенные на почве, загрязненной отходами фосфатной добычи, содержат повышенное количество Se, предполагается, что селенат как наиболее подвижная форма Se содержится и в почве (Ryser et al., 2006).

Наиболее часто формы селена изучают методом последовательной химической экстракции (Martens, Saurez, 1997; Wang, Chen, 2003; Zawislanski et al., 2003). Но этот метод не достаточно точен (Wright et al., 2003). Наиболее подходит метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). Он позволяет анализировать частицы селена без предварительной обработки почвы (Pickering et al., 1999), изучать твердые фазы селена в осадках (Pickering et al., 1995; Tokunaga et al., 1994; Tokunaga et al., 1998) и растениях (Tokunaga et al., 1994; Tokunaga et al., 1998; Manceau et al., 2002; Strawn et al., 2002).

Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии применяли для анализа трех образцов почв в районе рудника Конда в Национальном парке Карибу, штат Айдахо, США (Ryser et al., 2006). Образцы отобрали с площади, которая 20 лет назад была рекультивирована и засеяна травами. Различий в формах Se на открытых участках и засеянных растениями не обнаружено.

Содержание Se в трех образцах составляло 14; 26 и 70 мг/кг. Этого количества не достаточно для анализа «дальней тонкой структуры спектра поглощения» (EXAFS-спектроскопии), но хватит для XANES-спектроскопии, позволяющей установить окислительный статус Se.

Подсчитана корреляция между Se и другими элементами при микрокартировании образцов почв. Впечатляет количество точек, используемых для корреляции, которое достигает 10 300–13 700 (Ryser et al., 2006). Наиболее высокая связь была у Se с Fe, Mn, Cu, Zn и Ni. Незначительная связь между Se и Ca подтверждается анализом сланцев (Ryser et al., 2005); следовательно, Se не ассоциирован с кальцитом. XANES-спектры показали, что почвенные образцы содержат селен в разных степенях окисления: Se(-II, 0); Se(IV) и Se(VI) (Ryser et al., 2006).

Присутствие в почве Se(-II, 0) согласуется с тем, что металлические и органические селениды существуют в сланцах материнской породы. Напротив, селенит Se(IV) образуется в почве за счет выветривания и окисления селенидов металлов. Что касается Se(VI), то он в почвах не обнаружен, хотя при щелочном pH и окислительных условиях селенат термодинамически стабилен (Neal et al., 1987).

В рисовых почвах, попадающих из восстановительных условий в окислительные общая растворимость Se, а также количество Se(VI) значительно увеличились. Напротив, в загрязненной мелиорированной почве на фосфатной залежи отсутствие Se(VI) объясняется быстрым выщелачиванием и поступлением его в смежные экосистемы. Нил и Спозито (Neal, Sposito, 1987) показали, что при pH в интервале 5.5 до 9 адсорбция селената почвами была несущественной. Таким образом, при pH 7.7 рекультивируемых почв очень малое закрепление селената связано с поступлением окисленного Se(VI) в растения или выщелачиванием из профиля.

Что касается селенита Se(IV), то как оксианион, он сильно сорбируется поверхностью гидроксидов железа при pH ниже 7, тогда как при более высоком значении pH его адсорбция

минимальна (Balistrieri, Choa, 1987). Следовательно, нейтральная или щелочная среда почвы благоприятна для доступности селенита растениям и его выщелачивания. Абсорбция селенита в кислой среде на гидроксидах железа также зависит от присутствия других анионов. Если присутствуют такие прочнозакрепляемые анионы, как фосфаты и органические кислоты в высоких концентрациях, то конкуренция заставляет частицы селена перейти в водную фазу, обеспечивая подвижность селенита в окружающей среде (Dhillon, Dhillon, 2003). При высокой концентрации доступного фосфора в рекультивируемых почвах на фосфатной залежи усиливается биологическая доступность селенита.

ЧАСТЬ III. СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ

ГЛАВА 9. СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА

Распространение, минеральный состав и токсичность

Свинец достаточно распространенный сверхтяжелый металл – в земной коре его находится 13 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Общее число Pb-минералов – 315, большинство из них – халькогениды. Значительная распространенность Pb объясняется тем, что три из четырех природных изотопов свинца (с массами 206, 207 и 208) являются конечными стабильными продуктами радиоактивных элементов. В зависимости от происхождения изотопный состав свинца меняется.

Наиболее важный минерал свинца – галенит PbS. Кроме него, в земной коре среди основных Pb-минералов присутствует всего четыре: англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$, пироморфит $Pb(PO_4)_3Cl$ и миметизит $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ (Гринвуд, Эрншо, 2008). Содержание в земной коре остальных минералов ничтожно. В породообразующих минералах свинцом максимально обогащены плагиоклазы, в среднем 40 мгPb /кг, среди акцессорных минералов выделяются сфен – 221 и гранаты – 180 мг Pb/кг. Состав свинцовых минералов в почвах отличается от их состава в земной коре.

В каменных углях в среднем содержится 7–18 мг Pb/кг, после их сжигания концентрация Pb в золе значительно повышается. В фосфоритах при наличии в них PbS содержание свинца достигает 225 мг/кг. Среди пород максимально обогащены свинцом сланцы: в среднем 20–23 мг/кг. В океанических Fe-Mn конкрециях в среднем 900 мг Pb/кг. О сродстве свинца с марганцем говорит высокая доля Pb в оксидах марганца (0.3–2%), тогда как в гидроксидах железа его всего 0.05–0.14% (Иванов, 1996).

Ежегодняя добыча свинца в зарубежных странах в конце 80-х годов составляла 2.4 млн. т. Свинец широко применяется в народном хозяйстве: в составе различных сплавов, аккумуляторов, электротехнических изделий, оптики, для радиационной защиты, для добавок к автомобильному топливу.

Металл поступает в почву при добыче свинцовых руд, как отход металлургии, из автомобилей, потребляющих бензин с присадкой свинца, а также из свалок, куда попадают использованные электрические аккумуляторы, краски, сплавы металлов. Недавнее изучение истории аэрального выпадения Pb за последние 12370 лет, выполненное на образцах торфа из болота в Юрских горах Швейцарии (Shotuk et al., 1998), показало, что наибольшая эмиссия Pb в размере 15.7 мг/м^2 в год приходится на 1979 г. Этот уровень в 1570 раз выше природного фона, который составляет 0.01 мг Pb/м^2 в год. После строгих ограничений на добавку в бензин тетраэтила свинца, введенных в 70-х годах в США и других развитых странах, глобальный уровень загрязнения почв свинцом значительно уменьшился (Brown et al., 1999). Но он превышает на порядки природный фон в локальных аномалиях в зоне воздействия рудников и металлургических заводов, а также в городских почвах за счет поступления свинцовых красок и продуктов сгорания этилированного бензина.

Свинец отличается высокой токсичностью и относится к первому классу опасности. В России ПДК для него – 20 мг/кг. Позднее приняты более щадящие значения ОДК для почв: (су)песчаных – 32 мг Pb/мг, кислых (су)глинистых – 65 мг Pb/мг, нейтральных (су)глинистых – 130 мг Pb/мг.

Автотранспорт – главный загрязнитель свинцом окружающей среды. Есть мнение, что именно с техногенным свинцом связано прогрессирующее повышение кларка Pb в почвах. В 1962 г. А.П. Виногадовым предложено значение кларка Pb 10 мг Pb/кг. Более поздние кларки выше: в 1979 г. Боуэном предложено значение 35 мг Pb/кг, в 1986 г. Кабатой-Пендиас и Пендиас – 25 мг Pb/кг, в 1990 г. Саетом и Овчинниковой уже – 40 мг Pb/кг (Иванов, 1996). По Боуэну количество свинца в почвах возросло с 12 мг/кг в доиндустриальную эпоху до 35 мг/кг в индустриальную.

Еще более ощутимо увеличение содержания свинца в почвах крупных городов. Так, в почвах парков Петербурга за 40 лет с 1940 по 1982 гг. содержание свинца возросло с 4–17 до 78–162 мг/кг (Иванов, 1996). В городских парках других стран, с более интенсивным

движением, современное содержание свинца еще выше: в США до 15240, в Канаде – 880 мг Pb/кг.

Загрязнены (свыше 100 мг Pb/кг) многие почвы на территории Дании, Ирландии, Великобритании. В зоне влияния промышленных предприятий загрязнение почв свинцом достигает очень высокого уровня. Вблизи предприятий вторичной переработки цветного лома в среднем в почвах содержится 2470 мг Pb/кг, переработки сплавов цветных металлов – 1610 мг Pb/кг, производства аккумуляторов – 560 мг Pb/кг (Иванов, 1996). Особенно важно, что на удалении от источников загрязнения при снижении валового содержания Pb, содержание его подвижных форм остается значительным. Такие аномалии растворимых форм Pb простираются на расстояние до 10 км от мощных источников выброса. В некоторых областях активного техногенного влияния содержание свинца в почвах достигает катастрофического уровня, например, в старых горнорудных районах Англии – 21540 мг Pb/кг. В районах добычи цветных металлов в разных странах оно также велико: в США – 1300, в Англии – 4500, в бывшем СССР – 3040 мг Pb/кг. В почвах вблизи предприятий металлообработки еще выше: в США – 6500, в Канаде – 12000, в Греции – 18500 мг Pb/кг (Иванов, 1996).

Состав форм Pb широко варьирует, что объясняет различие его биологической доступности в геохимических ландшафтах. Понимание зависимости между химической формой и биодоступностью элемента возможно только после полной, точной и прямой идентификации форм Pb в почвах и рудных отвалах. Для достижения этой цели начали применять синхротронную рентгеновскую технику (Cotter-Howells et al., 1994; Manceau et al., 1996; Ostergren et al., 1999; Morin et al., 1999).

Химические методы экстракции не только не позволяют установить тип связи Pb с органическим веществом, но и даже выявить примерное содержание Pb-органических соединений в почве. По этому поводу А.А. Понизовский и Е.В. Мироненко справедливо пишут «… рекомендуемые в литературе методики позволяют выделить лишь условные фракции свинца, которые нельзя отнести к каким-то определенным соединениям… Само по себе “фракционирование” сравнительно малоинформативно» (2001, с. 421–422). Химическое фракционирование часто дает заниженную долю Pb-органических соединений в почвах, не случайно эти соединения свинца отсутствуют в учебнике «Химия почв» (Орлов и др., 2005). Тем более химическое фракционирование не дает никакой информации о характере связей свинца с органическими лигандами. Эту информацию можно получить только при использовании рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Свинец – первый сверхтяжелый металл загрязненных почв, частицы которого в 1994 г. изучены методом EXAFS-спектроскопии. Исследования Pb методом синхротронной рентгеновской радиации уже нашли практическое применение, снижая стоимость работ и повышая эффективность мелиорации почв. Ниже мы рассмотрим подробнее формы свинца в техногенных геохимических аномалиях во Франции и США.

Техногенные геохимические аномалии свинца

В качестве примера рассмотрим загрязненные почвы в районе Эвин-Мальмизон, север Франции. Методом EXAFS-спектроскопии изучали илистую фракцию (<2мкм) лесной и пахотной почв. Лесная почва содержит 6.4% С орг и имеет слабокислую реакцию среды (pH 5.5). Считается, что в илистой фракции Pb либо входит в состав минералов, либо сорбируется как прочный внутрисферный комплекс на поверхности минералов. Но в иле этой почвы значительная доля Pb сконцентрирована во внешнесферных комплексах (~40%), этот свинец извлекается слабой 1М вытяжкой $CaCl_2$. По данным EXAFS-спектроскопии, большую роль в закреплении Pb играет органическое вещество (Morin et al., 1999). EXAFS-спектр илистой фракции аппроксимирован смесью 80% Pb-гумата и 20% Pb, адсорбированного на гетите (рис. 13А). Доминирование Pb-гуматов указывает на связи металла с ароматическими структурами органического вещества. Очевидно, что органическое вещество, закрывая поверхность частиц минералов, предотвращает сорбцию ими Pb в лесной гумусированной почве (Morin et al., 1999).

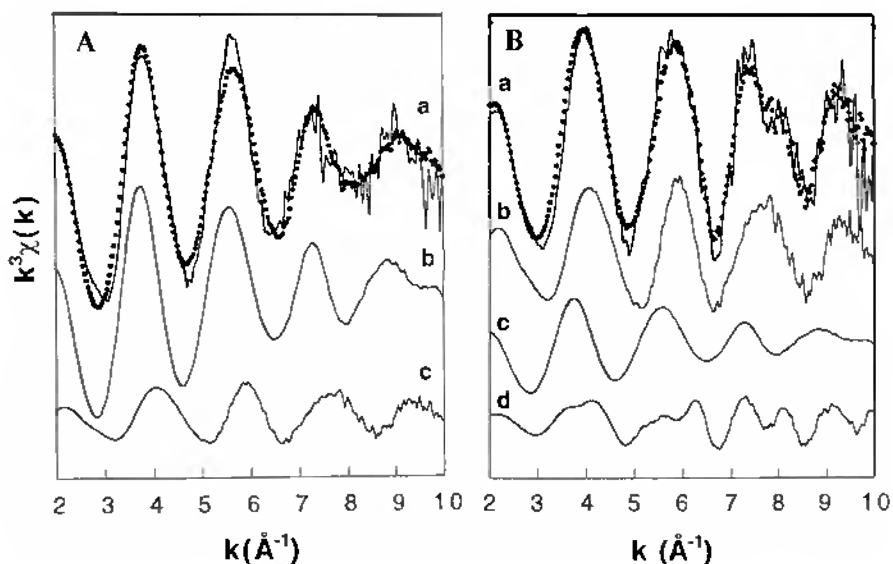


Рис. 13. EXAFS-спектры атомов Pb в илистой фракции (<2 мкм) почвы из Эвин-Мальмизон, северная Франция. А – лесная почва: a – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); b – 80 % Pb-гумата; c – 20 % Pb, адсорбированного на гетите. В – пахотная почва: a – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); b – 45 % Pb, адсорбированного на гетите, c – 35 % Pb-гумата; d – 20 % Pb, адсорбированного на бернессите (Morin et al., 1999).

Пахотная почва содержит 1.5% С орг и имеет нейтральную реакцию среды (pH 7.5). Здесь ситуация иная. Об отсутствии Pb во внешнесферных комплексах говорит неэффективность 1М вытяжки $CaCl_2$. Наилучшая аппроксимация EXAFS-спектра достигнута для смеси, включающей 45% Pb, адсорбированного на гетите, 35% Pb-гумата и 20% Pb, адсорбированного на диоксиде марганца – бернессите (рис. 13В). Незначительное участие бернессита объясняется его крупными размерами (2–50 мкм), вследствие чего минерал попадает в основном в пылеватую фракцию. Фосфаты и карбонаты свинца в этой нейтральной почве не обнаружены. Умеренное содержание Pb-гуматов (35%) согласуется с низкой гумусированностью почвы. Пирофосфатная вытяжка оказалась мало селективной, помимо Pb-гуматов, она также извлекала свинец, адсорбированный оксидами марганца, что установлено по изменению характера EXAFS-спектра илистой фракции (Morin et al., 1999). Таким образом, в почвах образуются разнообразные соединения свинца; их состав и количество сильно варьируют в лесных и пахотных почвах, различающихся по степени гумусированности.

Теперь обратимся к отвалам свинцовых рудников в районе Лидвиль в Колорадо, США. В этом районе предприятия рудной и металлургической промышленности более 130 лет загрязняли ландшафт отходами, включающими пустую породу и шлаки. Образовавшаяся геохимическая аномалия в 1983 г. внесена в Национальный приоритетный список США как опасная. Методом EXAFS-спектроскопии детально изучален состав породы в двух отвалах: Хеммс и Апачи (Morin et al., 1999). Валовое содержание Pb в отвалах варьирует от 6000 до 10000 мг/кг (Ostergren et al., 1999), что опасно для здоровья человека и окружающей среды. Но биологическая доступность и химическая подвижность Pb на территории геохимической аномалии различны и слабо коррелирует с валовым содержанием свинца.

В илистой фракции породы (< 2 мкм) отвала Хеммс доминирует свинец, адсорбированный на частицах гетита (53%), а, кроме того, 27% Pb сосредоточено в пироморфите $Pb_5(PO_4)_3$ и 8% – в гидроцеруссите $Pb_3(CO_3)_2$. Благодаря нейтральной среде отвала Хеммс (pH 6.8), свинец адсорбируется на частицах гетита, не образуя с ними кристаллических фаз. EXAFS-спектроскопия доказала адсорбцию Pb на поверхности минералов и зависимость устойчивости сорбированного свинца от pH.

Иная ситуация в кислом отвале Апачи, где в илистой фракции породы (<2мкм) основная часть Pb (85%) сосредоточена в составе плюмбоярозита $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$. Кроме него, присутствует небольшое количество (10%) плюмбоферрита $PbFe_4O_7$. Таким образом, в кислой среде, обогащенной сульфидами, свинец образует с Fe кристаллические фазы. В низко

гумусированных объектах доля свинца, адсорбированного гидроксидами железа и оксидами марганца, превышает ½ валового (Morin et al., 1999).

В загрязненных сильногумусированных почвах низкая подвижность свинца объясняется образованием стабильных Pb^{2+}-органических комплексов, но тип этих комплексов не был ясен до использования EXAFS-спектроскопии. Мансо с соавт. (Manceau et al., 1996) изучали химическую структуру соединений свинца в почвах городских газонов, загрязненных частицами тетраалкила свинца, используемого как добавка к бензину. Так как у алкиловых частиц период полураспада всего несколько часов, то Pb быстро связывается почвенными частицами, преимущественно органическими молекулами. При анализе EXAFS-спектров установлено, что почвенный спектр почв газонов резко отличен от спектров Pb с карбоксилатами (рис. 14). В то же время для смеси 60% Pb-салицилата и 40% Pb-пирокатехина получено хорошее согласие с почвенным спектром. Несмотря на высокую долю карбоксильных групп в органическом веществе почв, Pb

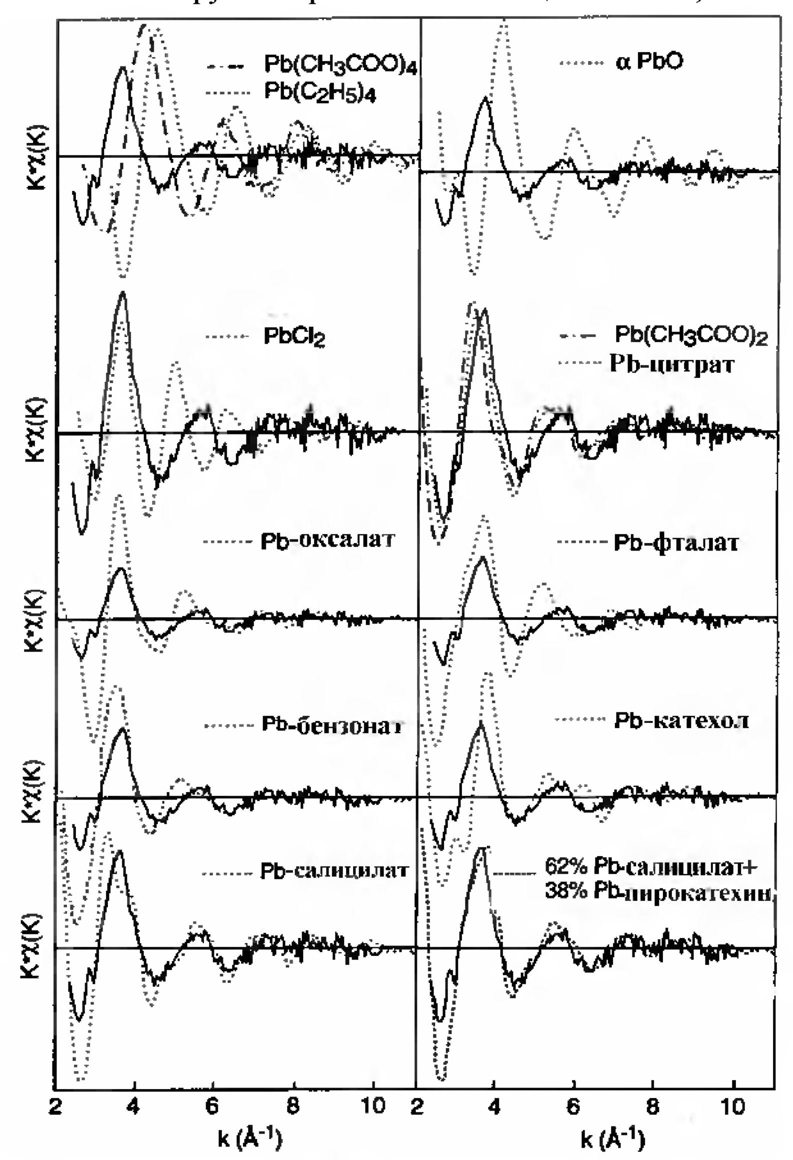


Рис. 18. Частицы свинца, образовавшиеся в почве газонов под влиянием воздействия Pb-алкилов в составе бензина. EXAFS-спектр почвенного образца (сплошная линия) сравнивается с эталонными спектрами атомов Pb. Сравнение показывает, что в почве доминируют комплексные хелаты Pb^{2+} с салицилатом и пирокатехином (Manceau et al., 2002).

предпочтительнее хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя бидентантные комплексы (Manceau et al., 1996, Manceau et al., 2002).

Ранее вопрос о связи свинца с «водным гумусом» изучался гидрохимиками. Они установили в водах невысокую долю Pb, связанного с фульвокислотами (Линник, Набиванец, 1986). Вероятно, установленная с помощью EXAFS-спектроскопии связь Pb с ароматическими

группами указывает на значительную роль гуматов в закреплении металла. Свинец стабилен в органических почвах, где средний срок его сохранения исчисляется от сотен до тысяч лет (Heinrichs, Mayer, 1977).

Мелиорация почв, загрязненых свинцом

При мелиорации очень перспективно закрепление тяжелых металлов в почвах с участием ортофосфатов. Ион ортофосфата образует труднорастворимые фазы с такими токсичными металлами, как Cd, Zn и Pb. Многие исследователи используют фосфаты для снижения подвижности и биологической доступности тяжелых металлов в составе различных промышленных отходов или соединений, попавших в почву. Обсудим образование и биодоступность Pb-фосфатов.

Плюмбофосфаты – это наименее растворимые фазы Pb(II) в зоне гипергенеза (табл. 13). В стандартных условиях Pb-фосфаты, по крайней мере, в 44 раза менее растворимы, чем галенит (PbS), англезит ($PbSO_4$), церуссит ($PbCO_3$), глет (PbO) и крокоит ($PbCrO_4$).

Доказано, что Pb-фосфаты способны контролировать растворимость Pb в некарбонатных почвах (Santillan-Medrano, Jurinak, 1975). В карбонатных почвах формируются более растворимые карбонаты свинца. Плюмбофосфаты образуются в почвах на свинцовых месторождениях, вблизи автодорог и в городских условиях (Cotter-Hewellls, 1996). Исходя из этого, для снижения растворимости металла усилия направлены на образование Pb-фосфатов через внесение в почву фосфора.

Таблица 13. Константы растворимости некоторых минералов свинца (Traina, Laperche, 1999)

Минерал	Химическая формула	*lg Kp*
Глет	PbO	12.9
Англезит	$PbSO_4$	-7.7
Церуссит	$PbCO_3$	-12.8
Пироморфит	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	-84.4
Гидроксилпироморфит	$Pb_5(PO_4)_3OH$	-76.8
Флюоропироморфит	$Pb_5(PO_4)_3F$	-71.6
Бромопироморфит	$Pb_5(PO_4)_3Br$	-78.1
Коркит	$PbFe_3(PO_4)_3(SO_4)(OH)_6$	-112.6
Гинсдалит	$PbAl_3(PO_4)_3(SO_4)(OH)_6$	-99.1
Плюмогуммит	$PbAl_3(PO_4)_3(OH)_5 \cdot H_2O$	-99.3

Весьма эффективна обработка загрязненных свинцом почв путем внесения таких высокорастворимых форм ортофосфатов, как Na_2HPO_4 или K_2HPO_4. К сожалению, обработка растворимым фосфором увеличивает его вынос из почв, что приводит к зарастанию водорослями окружающих водоемов. Чтобы этого избежать, используют менее растворимый фосфат – апатит. Гексагональные кристаллы группы апатитов $Ca_5(PO_4)_3X$ содержат три основных конечных члена: в гидроксилапатите X = OH, во флюорите X = F, в хлорапатите X = Cl. Константа растворимости наиболее распространенных апатитов у гидроксилапатита равна $10^{-3.1}$ и у флюороапатита – 10^{-25}.

Апатиты широко используются для удаления ионов токсичных металлов из сточных вод. Механизм удаления металла зависит от типов сорбата, сорбента и состава раствора. Реакцию растворенного Pb^{2+} с гидроксилапатитом с образованием гидроксилпироморфита записывают так (Ma et al., 1993):

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 5\,Pb^{2+} \rightarrow Pb_5(PO_4)_3OH + 5Ca^{2+}.$$

У этой экзотермической реакции приращение величины потенциала Гиббса ΔG^0 = -137.1 кДж/моль.

Группа пироморфитов включает минералы пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$, флюоропироморфит $Pb_5(PO_4)_3F$, бромопироморфит $Pb_5(PO_4)_3Br$ и др. Их растворимость уменьшается в таком порядке: флюоропироморфит > гидроксилпироморфит > бромопироморфит > пироморфит. Пироморфиты изоструктурны с апатитами.

Пироморфиты обнаружены в отходах добычи руды, почвах газонов, почвах вблизи заводов по выработке фосфорной кислоты, а также в почвах, образовавшихся на природных

геохимических аномалиях. Пироморфит надежно идентифицируют методом микродифракции электронов и EXAFS-спектроскопии.

Превращение Pb в почвах из химически доступных форм в менее доступные фосфаты приводит к снижению его биологической доступности. В одном из опытов добавляли природный апатит из штата Северная Каролина (США) к почве, загрязненной Pb-содержащим порошком (Traina, Laperche, 1999). Эти смеси использовали в вегетационных опытах с последовательным выращиванием кукурузы и ячменя. При внесении апатита содержание экстрагируемого Pb в почве и в растениях уменьшилось.

В другом опыте сильнозагрязненные почвы (37 г Pb/кг почвы) обработали разными дозами гидроксилапатита или природного флюороапатита, из расчета получения 33, 66 и 100% пироморфита (Traina, Laperche, 1999), и выращивали на них разные сорта трав. Во всех случаях внесение апатитов снижает концентрацию Pb в наземных частях травы до 87-98% от уровня немелиорированной почвы.

Влияние добавок апатита на содержание Pb в корнях было более сложным. В целом, увеличение дозы апатита сказывается на увеличении содержания Pb, усвоенного корнями. С помощью электронной микроскопии установлено присутствие Са-замещенного пироморфита на поверхности корней растений, выращенных на загрязненной почве, мелиорированной апатитом. Но таких частиц не было выявлено в контрольном варианте. При этом оказалось, что внесение апатита привело к осаждению пироморфита не равномерно во всем объеме почвы, а только в ризосфере растений. Локальная кислотность внутри ризосферы спровоцировала локальное растворение зерен апатита, вызывая осаждение пироморфита. Ранее тот же эффект осаждения Са-замещенного пироморфита на корнях растений отмечали в загрязненных свинцом почвах. Пироморфит осаждается в результате выделения корнями фосфатазы, которая увеличивает местную концентрацию фосфора в ризосфере. Во всех этих опытах образование пироморфита снизило биологическую доступность свинца (Traina, Laperche, 1999). Закрепление Pb в виде фосфатов – наиболее надежный путь стабилизации свинца в загрязненных почвах и в местах складирования промышленных отходов.

ГЛАВА 10. СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

Распространение, минеральный состав и токсичность

Содержание ртути в земной коре низкое – 0.08 мг/кг. Ртуть – минералогенный металл: существует свыше 60-и ее минералов, больше всего (22) халькогенидов. Основные минералы в земной коре – это киноварь α-HgS и метациннабарит β-HgS. Их месторождения расположены вдоль линий прежней вулканической активности. Значительная роль метациннабарита связана со стабилизирующей ролью Cd, который резко расширяет поле устойчивости этого минерала. Кроме того, ртуть встречается в виде примеси в других минералах. Наилучший концентратор ртути – сфалерит. В сфалеритах ртутных месторождений содержание Hg достигает 630 мг/кг. Высоки концентрации Hg в пирите и галените – до 160 мг/кг (Иванов, 1997).

В водных растворах ртуть мигрирует в виде сульфатных и хлоридных солей, а также органических комплексов. В условиях сухого и жаркого климата с повышенным содержанием хлоридов в водном растворе растворение сульфидов ртути идет интенсивно. В зоне гипергенеза ртуть проявляет манганофильные свойства.

Повышенное, иногда даже высокое, содержание ртути отмечено в углях: до 27 мг/кг. Высоко ее содержание в фосфоритах и марганцевых рудах, до 1 мг/кг.

Важнейшую роль в активизации поведения Hg играют органические соединения. Метилированная форма имеет решающее значение в ртутной геохимии, с процессом метилирования связаны глобальные масштабы отравления почв и воды.

Мировой кларк ртути в почвах равен 0.12 мг/кг. Накопление ртути в почвах связано с содержанием органического вещества, железа и серы. Высокое содержание Hg типично для рисовых почв (в среднем 0.3 мг/кг), гистосолей (0.4 мг/кг) и низкое в подзолах и песчаных почвах, 0.05 мг/кг (Иванов, 1997).

Существенно выше содержание Hg в загрязненных почвах: в городских почвах Англии оно доходит до 15, Канады – до 1.1, Японии – до 2.4 мг Hg/кг (Иванов, 1997). При орошении сточными водами концентрация Hg в почвах Нидерландов достигает 10 мг/кг. Очень высоко содержание Hg в удобрениях, приготовленных из твердых бытовых отходов. За два года переработки горючих сланцев в почвах на площади 100 км^2 содержание ртути возросло до 50 мг/кг. В почвах промышленной зоны г. Темиртау концентрация Hg доходит до 375 мг/кг (Иванов, 1997). Ртуть – крайне опасный поллютант в окружающей среде из-за своей токсичности и биологической аккумуляции в пищевой цепи. Места, загрязненные Hg, опасны для здоровья человека (King et al., 2002).

Ртуть поступает в окружающую среду различными способами: при глобальных геологических процессах за счет природной дегазации земной коры и техногенными путями. Ртуть попадает в почву из многих источников, включая промышленное производство и изготовление бумаги, из мест захоронения отходов золоторудных и ртутных рудников, а также металлургических и химических производств, при сжигании топлива и отходов, при переработке железорудного, марганцевого, фосфоритного сырья (Mason et al., 1996; Иванов, 1997; Gray et al., 2000; Kim et al., 2000; Rytuba, 2000; Munthe et al., 2001; Domagalski, 2001; Sladek, Gustin, 2003).

Для прогноза растворимости, условий транспорта и потенциальной биодоступности необходимо знать формы ртути.

Методы изучения форм соединений ртути

Методы изучения форм ртути со временем становятся все более сложными. Начинали с визуального анализа ртуть-содержащих фаз, затем применяли методы последовательной химической экстракции, последовательной температурной десорбции, электронного микроанализа и, наконец, использовали неразрушающую технику EXAFS-спектроскопии для сильнозагрязненных почв (более 100 мг/кг). Для фоновых и многих слабозагрязненных почв остается пригодным способ последовательной химической экстракции.

Рассмотрим последовательную химическую экстракцию ртуть-содержащих частиц, выполненную по Блюму (Bloom et al., 2003). Схема включает 5 этапов и основана на

постепенном увеличении силы эстрагентов, растворяющих все более устойчивые соединения ртути (табл. 14). Масса образца составляет 0.4 г, отношение раствор: образец = 100 : 1, суспензия взбалтывается в течение 18 ч при комнатной температуре. Затем ее центрифугируют, а супернатант фильтруют через фильтр 0.2 мкм с последующим определением содержания ртути в растворе.

Таблица 14. Схема последовательной экстракции частиц ртути по Bloom et al., 2003

Этап	Экстрагент	Соединения ртути	Типичные растворимые соединения
1	DI- вода	Водорастворимые	$HgCl_2$
2	HCl/HOAc, pH 2	«Кислоторастворимые»	HgO, $HgSO_4$
3	1 н. KOH	Органокомплексы	Гуматы Hg, Hg_2Cl_2, CH_3Hg
4	12 н. HNO_3	Прочносвязанные	В решетке минералов-носителей, Hg_2Cl_2,
5	Царская водка	Сульфиды	HgS, HgSe

Химическое экстрагирование дает информацию о характере распределения условных форм ртути в почвах и имеет достаточно высокую чувствительность (0.5 мг/кг), что позволяет выявить степень загрязнения почв. Но, как в случае любой простой техники, метод последовательной химической экстракции имеет свои недостатки. Среди них 1) возможная трансформация частиц ртути в ходе экстракции, 2) неспецифическое удаление Hg-фаз в ходе последовательных этапов экстракции (Barnet et al., 1997). Как и для других элементов, химическая экстракция, оперативно разделяя частицы ртути по растворимости, не способна точно их идентифицировать.

Из-за этих ограничений метод последовательной экстракции полезно объединить с другими видами анализа, особенно желательно – с синхротронным рентгеновским анализом. EXAFS-анализ показал свою эффективность при общей концентрации ртути >100 мг/кг; точность анализа порядка 10% (Kim et al., 2000).

Сравнение двух техник применили к образцам с содержанием Hg от 132 до 7539 мг/кг. Анализировали летучую золу медеплавильного производства, смесь нескольких стандартных Hg-фаз с каолинитом, 3 вида отходов золотых рудников и морские отложения (Kim et al., 2003). EXAFS-спектроскопия позволила различать сульфиды HgS (киноварь и матациннабарит), в одинаковой степени растворимые царской водкой. Из легкорастворимых Hg-фаз выявлен сульфат ртути шутеит $Hg_3S_2O_4$, а также оксид HgO, не идентифицируемые вытяжками.

Геохимические барьеры для ртути

Для промышленных объектов, законсервированных шахт, рудников и для очистки территорий в промышленных зонах практически важно удалять ртуть из загрязненных подземных вод. Искусственные геохимические барьеры служат для перехвата и удаления растворимых неорганических поллютантов, в частности Hg, из загрязненных вод. Эти барьеры представляют собой дешевую альтернативу традиционным методам очистки воды (Mackay, Cherry, 1989; Blowes et al., 1997; Waybrant et al., 1998; Benner et al., 1999; Blowes et al., 2000; Morrison et al., 2001; Waybrant et al., 2002). Барьеры устанавливают на пути движения загрязненных грунтовых вод. В геохимических барьерах используют активную твердую фазу для закрепления поллютантов в ходе соответствующих реакций (Pratt et al., 1997; Waybrant et al., 2002).

В одном из опытов в колонках изучали удаление Hg из загрязненной воды (Weisener et al., 2005). В двух колонках моделировали протекание потока воды через барьер за 2 и 10 лет. Колонки, содержащие металлическое железо, применяли для моделирования удаления ртути из грунтовых вод в промышленной зоне восточной части США. Колонки загружались сверху и

снизу слоем песка толщиной 1.8 и 1.6 см, а в середине – слоем металлического железа толщиной 18.4 см. Металлическое железо было представлено зернами 0.3–2.4 мм, т.е. среднезернистой крупности. Природную загрязненную воду пропускали через колонки в течение 42 сут. В колонке А скорость фильтрации составляла 0.4 л/сут, что соответствовало 2-летней работе барьера. В колонке В скорость фильтрации составляла 2 л/сут, что соответствовало 10-летней работе барьера. Значения pH природной загрязненной воды варьировали от 7.8 до 9.5. Вода умеренно редуцирована с E_H = 120 мВ. Щелочность, выраженная через $CaCO_3$, составила 270–500 мг/л. Вода содержала 30–40 мг Cl/л, 150–600 мг SO_4/л, ~300 мг Na/л, от 5 до 70 мг Ca/л, от 5 до 25 мг Mg/л и от 18 до 42 мкг Hg/л.

После фильтрации через геохимический барьер состав воды изменился. У воды, медленно прошедшей через колонку А, значение pH выросло до 8.9–10.0. Редокс потенциал понизился до -45 мВ. Щелочность уменьшилась до 100–435 мг $CaCO_3$/л. Содержание железа в профильтрованной воде было ниже предела обнаружения. Содержание ртути сильно сократилось до 0.17–0.02 мкг/л (Weisener et al., 2005).

Свойства и состав воды, быстро прошедшей через колонку В, были несколько иными. В профильтрованной воде появилось растворенное железо (0.5 мг/л). Его появление – это результат выноса растворенного Fe(II) за счет окисления Fe(0). Концентрация Hg в профильтровавшейся воде возросла с 0.5 мкг/л в первую неделю до 4 мкг/л, что говорит о снижении эффективности барьера. Таким образом эффективность удаления Hg металлическим железом выше при медленной фильтрации через колонку А, чем при быстрой – через колонку В (Weisener et al., 2005).

Снижение концентрации Hg, Ca и Mg в вытекающей воде связано с их осаждением или адсорбцией, в частности, с образованием карбонатов и соединений ртути в колонках. Электронная микроскопия выявила мелкие кластеры кристаллов кальцита на поверхности частиц металлического железа в колонке А. В этой же колонке образовался осадок сульфида ртути с размером частиц 1–2 мкм. Эти частицы не ассоциированы с гранулированным металлическим железом.

В колонке В частицы сульфида ртути крупнее 2–5 мкм и соединены в кластеры. Часть этих сульфидов инкапсулирована в гидроксиды железа. Химический состав сульфидов ртути в среднем $HgS_{0.85}$. Образование сульфида ртути в виде киновари подтверждается данными, полученными с помощью синхротронной рентгеновской техники (Weisener et al., 2005).

Реакции, контролирующие удаление Hg из загрязненной воды, описываются через редукционное осаждение на поверхности металлического железа в присутствии сульфатов в воде (Weisener et al., 2005).

$$2Fe^0 + SO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow H_2S + 4Fe^{2+} + H_2O,$$

$$H_2S \rightarrow S^{2-} + 2H^+,$$

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS.$$

В щелочной среде при умеренном E_H редукционно осаждаются сульфиды ртути в виде стабильной метакиновари.

Таким образом, удаление Hg с помощью металлического железа эффективно и происходит за счет редукционного осаждения на поверхности зерен железа (Blowes et al., 2000). Эти реакции ограничиваются кинетическим фактором, но обычно идут достаточно быстро для эффективного удаления поллютантов при обычной скорости фильтрации грунтовой воды. Поток поллютанта через слой металлического железа в геохимическом барьере определяется концентрацией поллютанта и скоростью движения грунтовой воды. Скорость фильтрации воды во многих гидрологических условиях порядка 15 см/сут, что можно рассматривать как умеренную и пригодную для использования геохимических барьеров.

Глава 11. ТЯЖЕЛЫЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ (Sr, Ba) И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ (Y, La, Ce) МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ

В настоящее время в загрязненных почвах хорошо изучено содержание таких тяжелых металлов, как Zn, Cu, Ni, Pb, Cr (Водяницкий и др., 1995; Добровольский, 2003; Ильин, Сысо, 2001). В то же время о характере загрязнения почв другими тяжелыми металлами, такими как щелочноземельные и редкоземельные, известно мало. Недостаток информации связан с трудностью их диагностики. В последние годы прогресс в изучении редкоземельных металлов связан с применением дорогого метода масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) (Переломов, 2007). Установлено, что содержание в почвах многих из них превосходит содержание кадмия, а концентрации лантана (La), церия (Ce) и неодима (Nd) сопоставимы с содержанием хорошо изученных тяжелых металлов, таких как медь, хром или свинец (Переломов, 207). С применением дорогого нейтронно-активационного анализа на ядерном реакторе с использованием гамма-спектрометра в почвах определяют различные рассеянные элементы: Hf, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, U – даже при низкой концентрации (Никонов и др., 1999).

Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенфлуоресцентный (Савичев, Сорокин, 2000). Но при материале анода рентгеновской трубки Mo, Rh, Ag и обычном напряжении 35–40 кВ диагностика сверхтяжелых металлов возможна только по L-линиям. Их интенсивности в несколько раз ниже интенсивностей K-линий, и к тому же слабые L-линии накладываются на яркие K-линии макроэлементов. Ниобий с Z = 41 – последний диагностируемый элемент при традиционном рентгенфлуоресцентном анализе, поскольку далее по энергетическому спектру расположены линии рассеяния от материала анода, а элементы с порядковыми номерами, расположенными за элементом материала анода, не возбуждаются вовсе.

Ситуация коренным образом меняется при использовании разновидности рентгенфлуоресцентного энергодисперсионного способа – рентгенорадиометрического, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубкой, а радиоизотопным источником с высокой энергией излучения, например, ^{241}Am. Преимущество этого подхода в том, что активно возбуждаются K-линии тяжелых элементов, которые не перекрываются с линиями макроэлементов. Другие преимущества – малое фоновое излучение по сравнению с рентгеновскими трубками, высокая стабильность излучения и малые размеры (Савичев, Водяницкий, 2009). Это позволяет дешево и быстро определять в почвах содержание бария, лантана и церия. Иттрий вместе с La и Ce относят к группе редкоземельных элементов, благодаря сходному строению электронной оболочки. Эти три редкоземельных элемента в почвах изучены очень слабо. В силу различия их свойств показательным являются отношения Ce:La, La:Y, Ce:Y (Иванов, 2007).

Барий, относящийся к щелочноземельным элементам, также изучен слабо. Его содержание часто сравнивают с другим металлом второй группы – стронцием – и определяют отношение Ba:Sr (Добровольский, 1966). Это отношение резко различно в новообразованиях в зоне гипергенеза. Содержание в почвах техногенных высокотяжелых металлов изучено хуже, чем «классических» тяжелых металлов.

Тяжелые щелочноземельные металлы в почвах

Стронций – элемент второй группы (валентность II) по многим свойствам близок к Ca. Кларк металла в земной коре – 384 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Свойства стронция типичны для щелочноземельных металлов. В геологической классификации стронций рассматривается как литофильный. Известно 53 его минерала. Наиболее распространены целестин $SrSO_4$ и стронцианит $SrCO_3$. Наряду с изоморфным вхождением в решетки минералов, для стронция типична сорбция глинистыми минералами.

Получают стронций из целестина и стронцианита. Производство стронция в мире низкое: в 1985 г. добыто всего 0.1 млн. т, в отличие от гораздо более технофильного бария (Гринвуд,

Эрншо, 2008). Частично стронций извлекают также из апатита нефелиновых пород, в апатите в среднем содержится 3.96 % Sr.

Повышенные концентрации стронция характерны для океанических Fe-Mn конкреций: в среднем 830 мг/кг. По Виноградову кларк почвы (300 мг Sr/кг) ниже, чем в земной коре. Это связано с вымыванием стронция особенно из кислых почв. В результате для серых лесных и черноземных почв Центрального Черноземья установлена отрицательная связь между содержанием Sr и гумуса (Протасова, Щербаков, 2003).

В светло-серых лесных почвах Русской равнины в среднем содержится 53–61, в темно-серых лесных – 97, в черноземах больше 83–147 мг Sr/кг (Протасова, Щербаков, 2003). В профиле светло-серых лесных почв развивается элювиально-иллювиальное распределение стронция, характерное для многих тяжелых металлов.

Большое количество стронция поступает в почвы с удобрениями и мелиорантами: фосфорные удобрения содержат 25–500, известняки до 600, осадки сточных вод 300–500 мг Sr/кг. Высокая концентрация стронция отмечена в отходах цветной металлургии, некоторых химических производств: в цементном, керамическом, стекольном (Иванов, 1994).

Стронций относят к третьей группе опасности. Отмечается слабая прямая корреляционная связь между частотой онкологических заболеваний и содержанием в почве валового стронция. При низком отношении Ca/Sr < 100 в воде, у населения развивается уровская болезнь костей.

Барий – элемент второй группы (валентность II) по многим свойствам близок Ca, Sr и, особенно, Ra. Кларк металла в земной коре – 390 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008), т.е. очень близко к кларку стронция. Свойства бария типичны для щелочноземельных металлов. В геологической классификации барий рассматривается как литофильный и оксифильный элемент. Известно 102 его минерала, больше всего силикатов. Наиболее важный минерал бария – барит $BaSO_4$, единственный промышленный минерал. Производство бария в мире в 1985 г. составило 6 млн. т. Главным образом, $BaSO_4$ применяют в виде тяжелой суспензии при бурении скважин (Гринвуд, Эрншо, 2008).

Относительно велика концентрация Ba в биотите и амфиболах из щелочных пород. Высока концентрация бария в оксидах марганца, в частности в Fe-Mn озерных рудах. Для каустоболитов Ba не характерен: кларк Ba – в углях 160 мг/кг, в торфах – 70 мг/кг (Иванов, 1994).

Максимальный кларк Ba приходится на щелочные породы – 1600 мг/кг, в гранитах – 840 мг/кг, тогда как в карбонатных породах всего 10 мг Ba/кг.

По данным А.П. Виногадова (цит. по Добровольскому, 2003), кларк Ba в почвах – 500 мг/кг. В почвах на основных породах среднее содержание Ba несколько ниже – 560 мг/кг, чем на кислых – 660 мг/кг (Иванов, 1994).

Интересно проанализировать отношение Ba:S в земной коре и почвах. Для почв кларковое отношение Ba:Sr = 1.7, что гораздо выше, чем для земной коры (1.0). Связано это с разным поведением металлов при почвообразовании: стронций легко вымывается из почв, тогда как барий способен образовывать в гумусовом горизонте кристаллы барита.

Есть и другие особенности. Барий сильнее концентрируется в песчано-пылеватой фракции почвогрунтов, чем стронций. В результате отношение Ba:Sr в супесчаных отложениях превышает 1, а в суглинистых – снижается до 0.1-0.7 (Добровольский, 1966). Известно также, что в гиперегенных новообразованиях Ba накапливается в марганцевых конкрециях, а Sr – в карбонатных, что четко влияет на дифференциацию отношения Ba:Sr (Добровольский, 1966).

В зоне гипергенеза барий малоподвижен, так как легко осаждается в виде сульфатов и карбонатов, и в большом объеме сорбируется глинистыми, марганцевыми и фосфатными минералами. Геохимия бария изучена слабо. Согласно Перельману (1975), Ba относится к слабоподвижным элементам. Он способен накапливаться в почвенных новообразованиях. В Fe-Mn конкрециях, образовавшихся в четвертичных суглинках в Воронежской обл., содержание бария (9000 мг/кг) значительно превышает кларковое (Македонов, 1966).

Содержание бария в верхнем слое почв и в материнской породе колеблется в широких пределах: от 16 до 2370 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Профильное распределение Ba

во многом определяется содержанием глинистых частиц. В почвах гумидных регионов Ва вымывается, а в аридных зонах, напротив, концентрируется.

Содержание Ва в почвах России колеблется в широких пределах. Его мало в торфянистых почвах, в среднем 85 мг/кг, в подзолах и песчаных почвах также мало – 220 мг/кг, больше в черноземах (525 мг/кг) и лёссовых почвах (960 мг/кг). В аридном климате в поверхностном горизонте почв количество бария увеличивается: в США выявлены почвы с его содержанием до 30000 мг/кг (Иванов, 1997).

Барий относится к третьему классу опасности. Он накапливается в пыли некоторых производств: коксохимического, механического (в цехах литья и обработки чугуна), цементного. Неблагополучны по выбросам производства, предназначенные для переработки бария, горно-обогатительные комбинаты добычи и обогащения баритовых, стронциевых, марганцевых руд.

Редкоземельные металлы в почвах

Иттрий – главный редкоземельный металл. Кларк земной коры – 31 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Геохимически иттрий особенно сходен со скандием, лантаном и тяжелыми лантанидами. Главная природная степень окисления – Y^{3+}. Геологи относят иттрий к литофильным элементам.

Известно около 40 минералов, в которых иттрий является минералообразующим элементом. Большинство из них относятся к силикатам, затем идут оксиды, фосфаты, фториды, карбонаты. Чаще всего иттрий ассоциирован с тяжелыми лантанидами гадолинием и диспрозием, а из других элементов с Са, Na, Ti (Иванов, 1997). К числу наиболее распространенных минералов иттрия относят фосфат иттрия – ксенотим, апатит, бастнезит. Много иттрия находят в сфене.

В России добыча иттрия базируется на лопаритовых рудах Ловозерских редкоземельных месторождений нефелиновых сиенитов. В среднем в лопаритовых комплексах содержится 0.6% Y_2O_3 (Иванов, 1997).

Редкоземельные металлы концентрируются в фосфоритах. В фосфоритах Бурятии содержится 21±6, в странах Балтии – 110±47 мг Y/кг. Содержание иттрия коррелирует с содержанием фосфора и стронция. В Fe-Mn океанических конкрециях иттрий накапливается совместно с Со. К иттриевому сырью относят угли, особенно, Кузнецкого и Кизеловского бассейнов (Иванов, 1997).

Надежных значений почвенных кларков иттрия нет, так как «…почвы редко анализируются на Y…» (Иванов, 1997, с. 95). По Боуэну (Bowen, 1979) кларк иттрия равен 40 мг/кг, хотя для тех стран, где иттрий достаточно изучен, его содержание оказалось значительно ниже. Для почв в США кларк 25 мг Y/кг, для 44 образцов китайских почв в среднем 22 мг Y/кг, для 30 образцов почв Южной Швеции: от 5 до 18 мг Y/кг (Иванеов, 1997; Переломов, 2007). Тем не менее, будем пользоваться кларком Боуэна (40 мгY/кг).

Для иттрия характерна приуроченность к глинистой фракции: его содержание выше в аргиллитах и глинах 33 мг/кг, ниже в песчаниках и карбонатах: 18 и 8 мг/кг (Иванов, 1997).

Лантан, согласно геологической классификации, относят к литофильным, оксифильным металлам. Наиболее устойчивая валентность (III), он химически активен и проявляет свойства щелочного катиона. По свойствам лантан ближе к тяжелому металлу иттрию Y, чем к другим легким лантанидам, в частности к Се. Лантан относится к ионам высокой степени подвижности в водной среде.

Минералов, содержащих лантаниды, известно более сотни, но только несколько из них достаточно распространены. Наиболее важный минерал лантанидов – монацит $CePO_4$ (смешанный фосфат лантанидов), кроме церия, содержащий La: в среднем в составе монацитов содержится 27% Ce_2O_3 и 12-13% La_2O_3. Монацит часто встречается во многих горных породах, но не образует скоплений. Из-за высокой плотности и инертности он концентрируется в песчаных породах на морском побережье и в руслах рек в присутствии других аналогично концентрируемых минералов: ильменита и касситерита. Бастнезит $(CeLa)FCO_3$, фторкарбонат лантанидов, главный лантан-содержащий минерал карбонатитов и

калиевых сиенитов, включает 50% Ce и 26–27% La. Широко развит вторичный бастнезит, содержащий иттрий. Лопарит $NaCeTiO_2$ содержит 24–35% оксидов лантанидов и является важнейшим комплексным Ce-La минералом при добычи редкоземельных металлов в России. Лапарита много в Ловозерском массиве на Кольском п-ове. Лопарит содержит 25–28% La от всех лантанидов и 50–53 % Ce. Апатит содержит от 0.05 до 12% лантанидов. Апатит содержится в щелочных ультраосновных породах и карбонатитах. Последние состоят в основном из кальцита, включают также магнетит, минералы магния, слюды. В карбонатитах Кольского п-ва апатит включает 0.6–1.4% лантанидов, среди которых доля лантана – 28 отн. %. Кроме того, лантанидами обогащены фосфоритовые руды и Fe-Mn конкреции. В фосфоритах содержание La достигает 1450 мг/кг. Обогащены лантаном и фосфорные удобрения (Иванов, 1997).

В латеритных охрах отмечены три основные формы содержания лантанидов: собственные минералы-лантаниды, изоморфные примеси в составе других минералов и, наконец, в сорбированной форме. Собственные минералы представлены монацитом, церианитом. В виде изоморфной примеси они входят в состав стронциопирохлора, бариопирохлора, плюмбопирохлора, барита. Сорбируются лантаниды на (гидр)оксидах марганца и железа (Иванов, 1997).

В осадочных породах кларки La и других лантанидов зависят от гранулометрического состава: они накапливаются в иле и тонкой пыли < 2 мкм. В результате их содержание выше в аргиллитах и глинах, 56 мг/кг, ниже в песчаниках и карбонатах: 19 и 8 мг/кг.

В растворимую форму может переходить до 50% La в присутствии гумусовых кислот и бикарбонатов. Не удивительно, что из кислых почв лантан интенсивно выносится (Minarik et al., 1998; Land et al., 1999; Ohlander et al., 2000; Tyler, 2004). В частности, в почвах Португалии на базальтах церий был мобилизован и мигрировал из верхних кислых горизонтов в более глубокие, где отложился в виде алюмофосфата церия. Большая часть оставшегося церия перешла в состав железо-марганцевых конкреций (Prudencio et al., 1993). Накапливают лантан мхи и лишайники, они содержат 15–150 мг La/кг золы.

Лантан пока не нашел металлоемких областей промышленного производства, поэтому есть проблема его перепроизводства. В настоящее время его применяют при выпуске жаропрочных спецсплавов, катализаторов при очистке выхлопных газов. При обработке этих сплавов и выгорании катализаторов лантаниды поступают в окружающую среду, включая почвы.

Известно, что в микродозах лантан и другие лантаниды оказывают стимулирующее действие на растения (Tyler, 2004a; 2004b). Высокие их дозы оказывают депрессивное действие. Токсичность лантана не нормирована.

Церий – самый распространенный металл среди лантанидов. Он относится к группе литофильных, оксифильных металлов. В отличие от La и большинства других лантанидов Ce проявляет окисленность (III) и (IV). Из широко распространенных элементов он близок к Ca и Mg, а также к Ti и Zr. Церий(IV) менее подвижен, чем Ce(III).

К редкоземельным относят минералы с суммарным содержанием редких элементов свыше 8%. Из них большинство приходится на различные цериевые минералы, больше всего среди них силикатов. В них церий очень часто ассоциирован с лантаном.

Обогащены церием карбонатиты, нефелиновые сиениты, монацитовые россыпи, фосфорные руды, Fe-Mn конкреции (Иванов, 1997). Свыше 90% церия и других лантанидов в России дает Ловозерское месторождение на Кольском п-ове. В нем содержание лантана варьирует от 230 до 520 мг/кг, содержание церия – от 410 до 960 мг/кг. Почвы в районе этого месторождения сильно обогащены лантанидами.

В океанических железо-марганцевых конкрециях в среднем содержится 660 мг Ce/кг. В углях содержание Ce достигает 20 мг/кг, при зольности в 30% содержание Ce в золе будет составлять 67 мг/кг. В составе глинистых сланцев основная масса церия приурочена к илистой фракции < 2 мкм.

В результате переменной степени окисленности церий более, чем лантан чувствителен к редокс процессам. Различаются эти элементы и по прочности связи с органическими лигандами; церий формирует очень прочные комплексы. Так, цитрат с La^{3+} образует менее

прочные комплексы с $lgK_1 = 8.4$, а с Ce^{4+} – более прочные с $lgK_1 = 11.8$ (Лурье, 1979). Таким образом, церий более чувствителен к изменениям редокс условий в почвах, а также образует более прочные органические комплексы, чем лантан. Это предопределяет разделение лантана и церия при почвообразовании.

Мы проанализировали кларки La и Ce, приведенные в книге Кабаты-Пендиас, Пендиас (1989); они даны по трем источникам. О правдоподобии опубликованных кларков лантана и церия будем судить по отношению Ce:La в почвах мира. Менее всего правдоподобны кларки Лаула и др., так как для них отношение Ce:La = 29.5:29.5 = 1.0, что слишком низко. В среднем для почв Японии отношение Ce:La = 2.2, для почв Китая оно 2.0, для почв Брянской обл. России – 1.8 (Переломов, 2007), по нашим данным в почвах Колымской низменности в среднем это отношение 1.5, для мелкозема аллювиальных малых рек и р. Кама в г. Пермь в среднем также 1.5 (Савичев, Водяницкий, 2009). По Боуэну (Bowen, 1979) отношение Ce:La = 50:60 = 1.2 также слишком низкое. Оно достигает правдоподобного значения только для кларков по Юри и Бейкону: отношение Ce:La = 48:33 = 1.4. Эти значения кларков (48 мг Ce/кг и 33 мг La/кг) будем использовать в дальнейшем.

В осадочных породах кларки La и других лантанидов зависят от гранулометрического состава: они накапливаются в илистой фракции < 2 мкм. В результате их содержание выше в аргиллитах и глинах 56 мг/кг, ниже в песчаниках и карбонатах: 19 и 8 мг/кг (Иванов, 1997).

Хотя в почвах мира отношение Ce:La = 43 : 34 = 1.4, в верховых торфах Западной Сибири, где высока роль органического вещества, отношение Ce:La возрастает в среднем до 4.3 за счет образования прочных Ce-органических комплексов (Инишева, Езупенок, 2007). Приведем другой пример положительной цериевой аномалии. В Южной Индии в толще сапролитов за счет развития редокс процессов образуются железистые нодули. Если в сапролитах среднее отношение Ce:La = 2.7, то в железистых нодулях оно возрастает в среднем до 6.0 (Tripathi, Rajamani, 2007). Таким образом, значения отношения Ce:La отражают масштабы участия редокс процессов и органического вещества в развитии почвы.

Помимо природных источников лантанидов, имеет значение и поступление их в почву за счет антропогенного воздействия. В связи с относительной дешевизной в последние годы лантаниды используются в технике. В больших масштабах их применяют для легирования сталей, для катализаторов синтеза аммиака, крекинга нефти и т.п. В зоне воздействия этих производств церий с аэрозолями и со сточными водами поступает в окружающую среду, включая почвы (Гринвуд, Эрншо, 2008).

Почвы тундры Колымской низменности

Совместно с Н.С. Мергеловым и А.Т. Савичевым изучали криоземы глеевые и торфяно-глеевые; всего изучено 19 образцов мелкозема. Подробно почвы описаны в статье (Водяницкий и др., 2008). Содержание бария, лантана и церия представлено в табл. 15, а статистические показатели их распределения даны в табл. 16.

Обращают на себя внимание высокие средние значения содержания сверхтяжелых металлов. Так, среднее содержание бария 624 мг/кг превосходит кларк почвы (500 мг/кг). Что касается лантанидов, то ситуация с ними еще более показательна. Среднее содержание в криоземах La = 46 мг/кг и Ce = 70 мг/кг значительно превышает кларки почв (33 и 48 мг/кг). Вероятная причина обогащености лантанидами – литогенный фактор. Почвы сформировались на отложениях лёссово-ледового комплекса, а лёссы бывают обогащены редкоземельными элементами.

Отчасти потере лантанидов и бария из профиля способствует торфообразование: в глеевых горизонтах под слоем торфа содержание этих элементов немного ниже, чем в криоземах. Так, среднее количество в криоземах бария 633 мг/кг, а в торфяных почвах опускается до 594 мг/кг, а среднее количество церия снижается с 71 до 66 мг/кг, среднее содержание

Таблица 15. Содержание бария, лантана и церия в криоземах Колымской низменности, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Ba	La	Ce
Криозем глеевый. Разр. Т6Р2				
Gox	40–50	630	49	79

Cr(Cg)	50–70	630	49	75
Криозем глеевый. Разр. T8P1				
Gox	3–10	625	47	74
CR	10–16	631	48	72
	16–33	612	46	71
Gox	33–42	633	51	71
Cr(Cg)	42–52	590	44	66
Криозем глеевый. Разр. T9P3				
CR	0.5–3	629	43	66
CRg''	3–10	621	45	66
CR	10–35	637	42	64
CRg'''	35–54	623	46	71
Cr(Cg)	54–59	642	49	71
Криозем глеевый. Разр. T10P2				
CRg''	8–18	660	44	69
	18–35	663	50	74
Cr(Cg)	58–60	663	46	70
Торфяно-криозем глеевый. Разр. T9P5				
CRg''	12–23	601	48	69
Cr(Cg)	23–35	612	46	67
Торфяно-глеезем. Разр. T9P7				
Gox	10–17	507	42	59
	17–45	650	46	71

Таблица 16. Статистические показатели содержания бария, лантана и церия в криоземах Колымской низменности

Элемент	Среднее	Интервал	Коэффициент вариации
	мг/кг		%
Барий	624	507–650	5
Лантан	46	42–51	6
Церий	70	59–75	6

лантана – с 47 до 45 мг/кг. Но эти различия статистически не достоверны и позволяют говорить только о некоторой тенденции.

Обратим внимание также на слабое варьирование содержания изучаемых элементов в почвах: коэффициенты вариации всего 5–6%; это подтверждает слабую внутрипрофильную миграцию этих элементов.

Подсчет коэффициентов парной корреляции между содержанием элементов показал следующее. Максимально коррелируют лантан с церием r = 0.79. Содержание бария хуже согласуется с содержанием лантанидов: r(Ba-Ce)= 0.60, а r(Ba-La) = 0.40. Очевидно, что геохимия бария сильно отличается от геохимии лантанидов.

Почвы г. Чусовой

Город Чусовой является одним из центров металлургического производства в Пермском крае. Общая площадь города – около 58 км^2. Преобладающую часть территории города занимают садово-огородные участки в микрорайонах и поселках малоэтажной жилой застройки. Валовой выброс загрязняющих веществ (более 70 наименований) в атмосферу от стационарных источников промышленных предприятий Чусового в 2005 г. составил 24,7 тыс. т. Основной источник поступления тяжелых металлов в природную среду г. Чусовой – металлургическое предприятие ОАО «Чусовской металлургический завод». Частицы атмосферных выбросов этого предприятия содержат тяжелые металлы, которые накапливаются в почвенном покрове города (Состояние и охрана…, 2004). Кроме того, почвы загрязнены шлаками металлургического завода, которые разбрасывались на некоторых городских участках, формируя хемо-техноземы.

Мы совместно с А.А. Васильевым, А.Т. Савичевым и А.Н Чащиным изучали 6 почвенных разрезов. В пойме р. Чусовая на о. Закурье анализировали три аллювиальные серогумусовые

почвы. На надпойменных террасах р. Чусовой изучали почвы на карбонатных отложениях. Одна из них – дерново-подзолистая почва в лесопарке нового города на левом берегу. Две других на правом берегу реки в старом городе: дерновая на сквере и технозем возле Дома культуры металлургов.

Среднее содержание стронция (148–235 мг/кг) в разрезах существенно ниже кларкового – 300 мг/кг (табл. 17). В аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье содержание стронция в среднем ниже, чем в дерновых почвах на берегах р. Чусовая, что определяется литогенным фактором. В техноземе среднее содержание Sr не превышает уровня дерновой почвы, что говорит о низкой его техногенности.

Среднее содержание бария в разрезах варьирует от 291 мг/кг в дерновой почве в парке старого города до 530 мг/кг в техноземе вблизи Дома культуры металлургов (табл. 17); в техноземе оно превышает кларк.

Обращает на себя внимание неоднородность аллювиально-дерновых почв на о. Закурье, где среднее содержание Ba колеблется от 322 до 419 мг/кг. Отношение Ba:Sr варьирует в очень широком масштабе: от 0.9 в материнской породе дерновых почв на берегах р. Чусовая до 2.7–3.4 в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье. В целом, отношение Ba:Sr в дерновых почвах на берегах р. Чусовой ниже (1.3–2.1), несмотря на некоторый вклад техногенного бария в этих почвах, чем в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье (2.4–2.8). Вероятно, это связано с карбонатностью дерновых почв, которые обогащены Sr и обеднены Ba.

Среднее содержание Y в пяти почвах (кроме технозема) 24–35 мг/кг, что ниже кларкового – 40 мг/кг (табл. 17). При этом в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье содержание Y в среднем заметно выше (29–35 мг/кг), чем в дерновых почвах на берегах р. Чусовая (24–25 мг/кг). Это обогащение иттрием аллювиально-дерновых почв, вероятно, обязано аллювию.

Таблица 17. Содержание сверхтяжелых металлов в почвах г. Чусовой, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Sr	Ba	Ba/Sr	Y	La	Ce	La/Y	Ce/La	Ce/Y
Разр. 2. Аллювиальная серогумусовая почва, о. Закурье, мост										
AY	5-28	155±5	361±8.1	2.3	31±0.3	33±1.3	61±2.2	1.1	1.8	2.0
C1	28-50	148±4.1	381±14.1	2.6	36±1.6	36±1.3	66±3.2	1.0	1.8	1.8
C2	50-100	142	372	2.6	36	33	65	0.9	2.0	1.8
Среднее		148	371	2.5	34	34	64	1.0	1.9	1.9
Разр.3. Аллювиальная серогумусовая почва, о. Закурье, сенокос										
AY	3-24	130±3.1	349±6.1	2.7	28±1.2	33±1.9	61±1.5	1.2	1.8	2.2
C1	29-39	129±2	440±57	3.4	30±1.7	32±2	62±2.2	1.1	1.9	2.1
C2	45-57	172	337	2.0	28	34	62	1.2	1.8	1.8
C3	57-74	Не опр.	181	Не опр.		24	44	Не опр.	1.8	Не опр.
C4	74-85	»	320	»		32	58	».	1.8	».
C5	87-100	177	307	1.7	30	31	57	1.0	1.8	1.9
Среднее		152	322	2.4	29	31	57	1.1	1.8	2.0
Разр. 5. Аллювиальная серогумусовая почва, о. Закурье, ул. Закурье										
AY	0-12	146±2.6	372±12.4	2.5	29±0.3	28±1.2	52±0.9	1.0	1.9	1.8
AY	12-27	149±2	395±11.1	2.6	34±1.1	36±1.9	64±2.1	1.1	1.8	1.9
C1	29-37	150±3.3	404±10.9	2.7	36	37±2.2	69±2.7	1.0	1.9	1.9
C2	37-56	Не опр.	439	Не опр.	Не опр.	43	77	Не опр.	1.8	Не опр.
C3	56-86	150	446	3.0	38	40	75	1.0	1.9	2.0
C4	86-140	147	456	3.1	37	42	75	1.1	1.8	2.0
Среднее		148	419	2.8	35	38	69	1.1	1.9	2.0
Разр. 1 Дерново-подзолистая почва, Новый город, карьер в парке										
AY	3-12	146±1.6	393±13.3	2.7	18±0.7	15±1.5	23±1.2	0.8	1.5	1.3
EL	12-27	156±3.9	370±6.6	2.4	18±0.6	21±1.3	30±0.5	1.2	1.4	1.7
BEL	27-59	147	322	2.2	22	21	36	1.0	1.7	1.6
BT1	59-85	140	300	2.1	36	38	53	1.0	1.4	1.5
BT2	85-104	Не опр.	290	Не опр.	Не опр.	30	40	Не опр.	1.3	Не опр.
C	104-150	269	254	0.9	23	20	32	0.9	1.6	1.4

Горизонт	Глубина, см	Sr	Ba	Ba/Sr	Y	La	Ce	La/Y	Ce/La	Ce/Y
Среднее		172	321	2.1	24	24	36	1.0	1.5	1.5
Разр. 4. Дерновая почва, старый город, парк										
U	3-30	193±9.2	352±12.6	1.8	25±1.4	21±0.4	29±1.3	0.8	1.4	1.2
BT1	30-54	192±21.6	310±2.3	1.6	26±0.7	23±1.7	32±1.6	0.9	1.4	1.2
BT2	54-75	259	248	0.9	26	23	27	0.9	1.2	1.0
C	75-103	296	256	0.9	24	17	26	0.7	1.5	1.1
Среднее		235	291	1.3	25	21	28	0.8	1.4	1.1
Разр. 6. Технозем, старый город, ДКМ										
U1	0-18	159±12	275±28.9	1.7	32±3.4	26±1.8	45±3.1	0.8	1.7	1.4
U2	18-80	235	330	1.4	67	42	78	0.6	1.9	1.2
U3	80-94	292	1024	3.5	117	38	84	0.3	2.2	0.7
CD	94-120	156	492	3.1	33	30	55	0.9	1.8	1.7
Среднее		210	530	2.4	62	34	65	0.5	1.9	1.0
Кларк		300	500	1.7		34	48		1.4	

Выше всего содержание Y в техноземе, где его среднее содержание (62 мг/кг) значительно превышает кларк (40 мг/кг). Это говорит о высокой техногенности иттрия.

Среднее содержания лантана в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье выше – 31–38 мг/кг (в одной почве, даже, превышает кларк), чем в дерновых почвах на берегах р. Чусовая (20–21 мг/кг), что определяется литогенным фактором: обогащенностью лантаном аллювия. В техноземе среднее содержание La отвечает кларку (Водяницкий и др. В печати). Среднее содержания церия в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье выше – 57–69 мг/кг (и превышает кларк), чем в дерновых почвах на берегах р. Чусовая (28–36 мг/кг), что определяется литогенным фактором: обогащенностью аллювия церием. В техноземе среднее содержание La (65 мг/кг) существенно превышает кларк.

В дерново-подзолистой почве (разр. 1) проявилось очень интересное влияние подзолистого процесса. Оказалось, что редкоземельные металлы в значительной степени вымываются из элювиального гор. EL и накапливаются в иллювиальном гор. B1. Оценим масштабы переноса химических элементов с помощью показателя *K* илл = *C* илл : *C* эл, где *C* илл и *C* эл – содержание элемента в иллювиальном и элювиальном горизонте. Для лантана и церия *K* илл = 1.8, а для иттрия 2.0. Это превышает масштабы иллювиирования алюминия в этой почве *K* илл = 1.3 и сопоставимо с иллювиированием железа *K* илл = 1.8. Этот вывод подтверждается другими исследованиями, в частности, выполненными в Швеции. В подзолистых почвах элювиальные горизонты сильно обеднены редкоземельными металлами, тогда как иллювиальные ими обогащены (Land et al., 1999; Tyler, 2004a, 2004b). Это различие особенно усиливается при переходе от валового содержания редкоземельных металлов к их подвижным (извлекаемым 0.2 M HCl) формам (Tyler, 2004b). Выраженное элювиально-иллювиальное распределение La, Ce, Sm, Eu выявлено в профиле серых лесных почв Приволжской возвышенности (Самонова, 1992). Обеднение элювиального горизонта связано со многими причинами: разрушением глинистых минералов и (гидр)оксидов Fe и Mn, как фаз-носителей этих металлов, а также растворением фосфатов редкоземельных металлов (Minarik et al., 1998; Cao et al., 2001; Tyler, 2004a; Brawn et al., 2005). Таким образом, классическое определение оподзоливания, как процесса внутрипрофильного перемещения полуторных окислов, можно дополнить участием редкоземельных металлов.

Рассмотрим модули редкоземельных металлов. Модуль Ce:La в почвах варьирует от 1.2 до 2.2. В дерновых почвах среднее отношение Ce:La = 1.4, что отвечает кларковому. В аллювиально-дерновых почвах среднее отношение Ce:La = 1.8, что несколько выше кларкового за счет того, что аллювий сильнее обогащен церием, чем лантаном. Аллювий также сильнее обогащен церием, чем иттрием: модуль Ce:Y в дерновых почвах 1.9–2.0. тогда как в аллювиально-дерновых почвах всего 1.1–1.5. Модули La:Y и Ce:Y достигают минимума в техноземе: 0.5 и 1.0, что говорит об относительном накоплении иттрия.

Обратимся к подсчету доли техногенности тяжелых щелочноземельных и редкоземельных металлов (табл. 18). В аллювиально-дерновых почвах максимум содержания сверхтяжелых

металлов приходится не на поверхностный горизонт, а на подповерхностный, возможно, за счет миграции на глубину, что учитывалось при подсчете показателя *Tg*.

Таблица 18. Доля техногенности *Tg* металлов в почвах г. Чусовой, % от валового

Разрез, почва	Sr	Ba	Y	La	Ce
2, аллювиальная серогумусовая	6	4	0	10	2
3, аллювиальная серогумусовая	0	17	7	0	1
5, аллювиальная серогумусовая	8	0	0	0	0
1, дерново-подзолистая	0	**56**	13	10	6
4, дерновая	0	**35**	14	**29**	**21**
6, технозем	**48**	**74**	**74**	**31**	**47**

Примечание. Жирным шрифтом выделена достоверная техногенность с *Tg* > 20%.

Техногенность металлов в аллювиально-дерновых почвах низкая и недостоверная. В дерновых почвах техногенность Ва составляет 35–56%; в дерновой почве техногенность La и Се – 29 и 21%. В техноземе все пять металлов проявили свою техногенность, хотя и в разной степени. Среди тяжелых щелочноземельных металлов высокой техногенностью выделяется барий, а среди редкоземельных металлов – иттрий.

Почвы г. Пермь

Аэрогенно-загрязненные урбоземы и дерново-подзолистые почвы. Пермь входит в десятку наиболее загрязненных городов России. Одно из основных загрязнений почв – загрязнение тяжелыми металлами. В Перми в почвенном покрове преобладают урбаноземы (70%), поверхностно преобразованные почвы и легкого гранулометрического состава, включающие частицы мусора. На остальной площади почвы наследуют природной гранулометрический состав. У почв водоразделов и коренных склонов речной долины средне- и тяжелосуглинистый состав (Еремченко, Москвина, 2005).

В 2005–2006 гг. нами совместно с А.А. Васильевым, Е.С. Лобановой и А.Т. Савичевым исследовалось содержание тяжелых металлов в почвах центральных районов города в парково-рекреационной и селитебно-транспортной зонах. В парково-рекреационной зоне были изучены почвы скверов Театральный и Чкалова и сада им. 250-летия Перми (21 образец); в селитебно-транспортной зоне – на газонах ул. 25 Октября; Комсомольского пр. и ш. Космонавтов (19 образцов). Кроме того, изучены почвы в двух разрезах: урбозем на ул. 25 Октября и дерново-слабоподзолистая почва в сквере Чкалова.

Исследуемые почвы характеризуются слабокислой и нейтральной реакцией среды (pH_{H_2O} 5,1–6,7), у части образцов слабо щелочная реакция среды (pH_{H_2O} 7,0–7,6). Емкость катионного обмена почв изменяется от средней до очень высокой (27–128 мг-экв/100 г почвы); содержание органического углерода высокое (8,2–25,9%), содержание элементов питания – высокое и очень высокое (P_2O_5 = 160–650 мг/кг, K_2O = 170–300 мг/кг почвы).

Разделение почв по типу хозяйственного использования на парково-рекреационную и селитебно-транспортную зоны оказалось непродуктивным: почвы не дифференцировались. Все газоны на улицах и скверах (за одним исключением) обеднены сверхтяжелыми металлами и представляют отрицательную геохимическую аномалию, за исключением почв сквера Чкалова, которые относительно ими обогащены.

Гораздо более эффективным оказалось разделение по типу почв на урбоземы (большинство объектов) и дерново-подзолистые (парк Чкалова). В гумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы особенно ощутимо превышение содержания редкоземельных металлов Y, La и Ce, чем в горизонте урбик урбоземов: в среднем 24 против 14 мг Y/кг, 24 против 18 мг La/кг и 41 против 25 мг Ce/кг. Вероятно, это различие в обогащенности тяжелыми металлами связано с гранулометрическим составом почв: урбоземы с включением мусора имеют легкий гранулометрический состав, тогда как дерново-подзолистые – тяжелый. Накопление редкоземельных металлов (Y, La, Ce) в поверхностном гумусовом горизонте PY почв в сквере Чкалова связано с утяжелением гранулометрического состава почвы. Как известно (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), содержание этих металлов выше в глинистых, чем в песчаных почвах. Кроме того, фракционирование подтверждает, что илистая фракция бывает обогащена

Y, La и Ce по сравнению с пылевато-песчаной, особенно в почвах с низким содержанием металлов. Напротив, в почвах с высоким содержанием Y, La и Ce они сосредоточены в крупнозернистых первичных минералах, и там эта закономерность нарушается (Переломов, 2007). Но городские почвы в Перми как раз обеднены редкоземельными металлами Y, La и Ce (представляют собой отрицательную геохимическую аномалию) и для них вероятна концентрация в илистой фракции. В то же время барий накапливается в песчано-пылеватой фракции почв (Добровольский, 1966). Поэтому его содержание в легких почвах выше, чем в тяжелых.

Обратимся к профильному распределению сверхтяжелых металлов в двух разрезах (табл. 19): на улице 25 Октября (урбо-дерново-подзолистая почва) и в сквере Чкалова (дерново-подзолистая почва).

Таблица 19. Содержание сверхтяжелых металлов в почвах г. Пермь, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Sr	Ba	Ba/Sr	Y	La	Ce	La/Y	Ce/La	Ce/Y
Урбозем, ул. 25 Октября										
U1	0-14	188	499	2.6	15	16	27	1.1	1.7	1.8
U2	16-26	208	394	1.9	11	18	30	1.6	1.7	2.7
B1	40-50	209	453	2.2	29	31	54	1.1	1.7	1.9
B1	60-70	223	454	2.0	22	31	51	1.4	1.6	2.3
B2	90-100	208	433	2.1	18	28	49	1.5	1.7	2.7
B2	140-150	202	435	2.2	28	31	51	1.1	1.6	1.8
Среднее		206	445	2.2	20	26	44	1.3	1.7	2.2
Дерново-слабоподзолистая почва, сквер Чкалова										
PY	0-24	218	530	2.4	29	26	41	0.9	1.6	1.4
PYEL	24-35	225	546	2.4	26	26	44	1.0	1.7	1.7
EL	35-43	222	522	2.3	31	21	49	0.7	2.3	1.6
BEL	43-53	222	487	2.2	26	26	49	1.0	1.9	1.9
BT1	53-94	208	447	2.1	29	26	47	0.9	1.8	1.6
BT2	94-128	196	437	2.2	34	26	49	0.8	1.9	1.4
BTC	128-145	199	436	2.2	36	33	52	0.9	1.6	1.4
C	>145	194	447	2.3	33	32	57	1.0	1.8	1.7
Среднее		210	481	2.3	30	27	48	0.9	1.8	1.6
Кларк		300	500	1.7	40	34	48	0.9	1.4	1.2

Наиболее ощутимо различие содержания в почвах Y: его заметно больше в дерново-подзолистой (в среднем 30 мг/кг), чем в урбо-дерново-подзолистой (20 мг/кг), и в меньшей степени – церия (48 против 44 мг/кг). Содержание La в этих почвах практически одинаково. Это приводит к различию в значениях модуля La:Y. В дерново-подзолистой почве это отношение ниже (в среднем 0.9), чем в урбо-дерново-подзолистой почве (1.3).

В дерново-подзолистой почве сквера Чкалова текстура более тяжелая, чем в урбоземах. Если в урбаноземах в гор. U содержание илистых частиц не более 2%, то в гор. PY дерново-подзолистой почвы в сквере Чкалова оно достигает 14%. Были подсчитаны коэффициенты корреляции содержания сверхтяжелых металлов с содержанием илистых частиц в этих двух разрезах (n = 13). Поскольку редкоземельные и щелочноземельные металлы в разной степени закрепляются илом, можно ожидать различных коэффициентов корреляции. Действительно, коэффициенты оказались существенно различными для двух групп металлов. Для редкоземельных металлов коэффициенты корреляции были положительными и достоверными r = 0.71 (Y-Ил); 0.81 (La-Ил) и 0.77 (Ce-Ил). Но для щелочноземельных металлов связи отрицательные и недостоверные r = -0.35 (Ba-Ил) и -0.26 (Sr-Ил). Сильная положительная связь с илом отражает литогенную природу редкоземельных металлов Y, La и Ce. С другой стороны, литогенная природа тяжелых щелочноземельных металлов Sr и, особенно, Ba должна отразиться в более значительных отрицательных величинах коэффициента корреляции с илом. Отсутствие достоверной отрицательной связи Sr и Ba с илом обусловлено, вероятно, влиянием дополнительного фактора – техногенного: за счет поступления стронция и бария из промышленных выбросов. Это предположение проверим путем подсчета доли техногенности сверхтяжелых металлов в почвах.

Мы подсчитали показатель техногенности *Tg* сверхтяжелых металлов при анализе профильного распределения в двух разрезах, вскрытых на газоне ул. 25 Октября и в сквере Чкалова. В почве газона на ул. 25 Октября техногенность оказалась нулевой для редкоземельных металлов. Но для тяжелых щелочноземельных металлов: Sr и Ba – она достигает достоверного уровня – 36 и 48%. Для сравнения укажем, что техногенность «традиционных» тяжелых металлов в почвах на этом газоне еще выше: для Zn и Cu – 92-95%.

В почве сквера Чкалова техногенность оказалась нулевой для Ce и низкой и недостоверной для Y и La, поскольку о достоверной техногенности элемента можно говорить при $Tg > 20\%$. Только для тяжелых щелочноземельных металлов: Sr и Ba – она достигает достоверного уровня – 31 и 36%. Следовательно, 1/3 стронция и от 1/3 до ½ бария в городских почвах имеют техногенное происхождение.

Таким образом, на фоне отрицательной геохимической аномалии в урбоземах, сформировавшихся в городских условиях, в г. Пермь сохраняются дерново-подзолистые почвы тяжелого гранулометрического состава, обогащенные редкоземельными металлами. В то же время все городские почвы заметно загрязнены техногенными тяжелыми щелочноземельными металлами Sr и Ba.

Гидрогенно-загрязненные аллювиальные почвы **.** Аллювиальные лугово-болотные почвы совместно с А.А. Васильевым, А.В. Климовой и А.Т. Савичевым изучали в поймах малых рек и р. Кама. Всего изучено 16 образцов мелкозема и выделенных из них ортштейнов и роренштейнов. Накопление или обеднение конкреций Ba, La, Ce оценивалось с помощью коэффициента *К* конк = *С* конк : *С* мелк, где *С* конк и *С* мелк – содержание данного элемента в конкрециях и мелкоземе. Почвы описаны ранее (Водяницкий и др., 2007).

Результаты анализа представлены в табл. 20. В мелкоземе почв в пойме р. Обва содержание бария варьирует слабо: от 406 до 527 мг/кг, но в конкрециях оно изменяется сильно: от 588 до 2848 мг/кг. В результате коэффициент концентрации Ba в конкрециях также значительно варьирует: от 1.2 до 6.0.

Таблица 20. Содержание бария, лантана и церия в мелкоземе и конкрециях аллювиальных почв Предуралья (мг/кг), коэффициенты концентрации металлов в конкрециях (*К* конк) и отношение Ce:La

Горизонт,	Глубина, см	Материал	Ba	*К* конк	La	*К* конк	Ce	*К* конк	Ce:La
Гумусово-глеевая типичная почва в пойме р. Обва, разр. 51									
C2g	37-75	Мелкозем	527	1.2	37	0.7	58	0.6	1.6
		Роренштейны	623		25		38		1.5
G~~	75-90	Мелкозем	523	1.3	41	0.3	60	0.3	1.5
		Роренштейны	673		14		16		1.1
Слоистая типичная почва в пойме р. Обва, разр. 53									
C2~~	20-27	Мелкозем	410		28		41		1.5
C6~~	71-78	Мелкозем	406		26		38		1.5
Гумусово-глеевая оруденелая почв в пойме р. Кама, разр. 41									
G~~	31-55	Мелкозем	452	1.6	38	1.5	57	3.3	1.5
		Ортштейны	715		56		191		3.4
Агрозем глееватый в пойме р. Мулянка, разр. 33									
C2~~	49-75	Мелкозем	430	4.5	31	3.3	47	6.9	1.5
		Ортштейны	1957		104		324		3.1
C3~~	75-107	Мелкозем	421	5.0	31	3.5	46	6.6	1.5
		Ортштейны	2120		108		302		2.8
C4g,t~~	107-137	Мелкозем	474	6.0	34	2.9	45	5.4	1.3
		Ортштейны	2840		100		243		2.4
C5g~~	>137	Мелкозем	441	1.3	30	2.9	48	3.1	1.6
		Ортштейны	588		86		150		1.7
Среднее				3.0		2.2		3.7	

Для определения формы закрепления бария в конкрециях, были сняты электронно-микроскопические изображения сечений железистых роренштейнов. На их внутренней поверхности были обнаружены светлые образования с характерным размером около 20 мкм. Микрозондовое исследование показало, что это барит $BaSO_4$. Ранее новообразования барита найдены Бронниковой и Таргульяном (2005) на поверхности кутан почв подзолистого ряда.

Поскольку барий не характерен для лесных ландшафтов, его аккумуляция на кутанах связывается с загрязнением почв. Очевидно, что барий в конкрециях аллювиальных почв накапливается преимущественно в форме частиц барита, осаждаемых на активной подложке конкреций.

В агроземе аллювиальном глееватом в пойме загрязненной р. Мулянка можно проследить миграцию бария по профилю почв. В мелкоземе содержание Ba практически остается неизменным: от 421 до 474 мг/кг. Но его количество в ортштейнах варьирует сильно и в гор. C4g,t~~ на глубине 107–137 см достигает максимума в 2840 мг/кг. Очевидно, что в этой аллювиальной почве легкого гранулометрического состава барий легко мигрирует до значительной глубины и концентрируется в ортштейнах.

Содержание La в мелкоземе варьирует слабо: от 28 до 41 мг/кг. В составе конкреций количество La изменяется сильнее: от 14 до 108 мг/кг. В результате коэффициент концентрации La в конкрециях также значительно варьирует: от 0.3 до 3.5. Проследим, как La мигрирует по профилю загрязненного агрозема аллювиального глееватого. Содержание La в мелкоземе почвы в пойме р. Мулянка практически остается неизменным: 30-34 мг/кг. Но его количество в ортштейнах варьирует сильно: от 86 мг/кг в самом нижнем гор. C5g~~ до 108 мг/кг в гор. C3 на глубине 75-107 см. Очевидно, что в этой почве легкого гранулометрического состава техногенный La мигрирует до значительной глубины.

Содержание церия в мелкоземе варьирует слабо: от 38 до 60 мг/кг. Напротив, в составе конкреций содержание церия изменяется сильно: от 16 до 324 мг/кг. В результате коэффициент концентрации Ce в конкрециях также значительно варьирует: от 0.3 до 6.9. Посмотрим, как Ce мигрирует по профилю агрозема аллювиального глееватого в пойме р. Мулянка. Содержание церия в мелкоземе по профилю практически остается неизменным: 45–48 мг/кг. Но его содержание в ортштейнах изменяется сильно: от 150 мг/кг в нижнем гор. C5g~~ до 324 мг/кг в верхнем из изученных горизонтов C2 на глубине 49–75 см. Очевидно, что Ce, как активный лантанид, мигрирует слабо, закрепляясь в ортштейнах в верхней толще почвы. Это согласуется с другими данными. В тропических латеритах Камеруна наблюдается обеднение верхних ожелезненных горизонтов лантанидами и обогащение ими более глубоких слоев. При этом Ce откладывается сразу за элювиальным горизонтом, а остальные лантаниды аккумулируются в более глубоких горизонтах Br (Brown et al., 2005).

Подчеркнем, что, несмотря на загрязнение, содержание лантана и церия в мелкоземе почв Предуралья не превосходит кларковое для почв.

Разный механизм образования роренштейнов и ортштейнов сказывается на значениях коэффициентов концентрации всех трех элементов. Роренштейны, образующиеся за счет участия органических корневых выделений в пойме чистой р. Обва отличаются слабым накоплением бария (*К* конк = 1.2–1.3) и обеднением лантана и церия (*К* конк = 0.3–0.7). Вероятно, органические лиганды в роренштейнах расходуются на закрепление железа, монопольное положение которого характерно для данных новообразований; в частности, это отражается в крайне высоких значениях отношения Fe:Mn, которое достигает 25–100. Напротив, ортштейны, образующиеся за счет переменного редокс режима, обогащены всеми тремя элементами. Для ортштейнов характерно более равномерное накопление элементов, в частности, более низкое отношение Fe:Mn = 1.4–12.

При этом имеет значение степень загрязнения реки. В конкрециях из почвы поймы загрязненной р. Мулянка в коэффициент накопления бария *К* конк колеблется от 1.3 до 6.0, коэффициент накопления лантана *К* конк достигает 2.9–3.5, а церия – 3.1–6.9. Грязные воды малой р. Мулянка, поступают в многоводную Каму, где и разбавляются. В результате ортштейны из почвы в пойме р. Кама загрязнены меньше. В этих конкрециях коэффициент накопления бария всего 1.6, коэффициент накопления лантана 1.5, а церия *К* конк = 3.3.

По средним значениям коэффициента концентрации *К* конк элементы накапливаются в конкрециях в следующем порядке: Ce(3.7) > Ba(3.0) > La(2.2). Накопление элемента в составе конкреций зависит от его чувствительности к изменению редокс режима, сорбционной способности элемента и возможности образовывать прочные комплексы с органическими лигандами. Максимальное накопление в конкрециях церия не случайно, сказывается его

чувствительность к изменению редокс режима. Промежуточное положение, занимаемое барием, объясняется осаждением кристаллов барита, чувствительных к активной подложки конкреций. Последнее место, занимаемое лантаном, объясняется его физико-химической инертностью.

Каково же отношение Ce/La в мелкоземе и конкрециях? В мелкоземе оно практически постоянно и составляет в среднем 1.5, что близко к кларковому (1.9). В конкрециях оно сильно варьирует: от 1.1 до 3.4, составляя в среднем 2.3. Тот факт, что в среднем отношение Ce/La в конкрециях выше, чем в мелкоземе, означает, что накопление церия в конкрециях идет активнее, чем лантана.

Загрязненные почвы техногеохимических аномалий

Череповецкая техногеохимическая аномалия сформировалась под влиянием аэральных выбросов крупнейшего на северо-западе комбината черной металлургии «Северсталь». Долгие годы комбинат выбрасывал аэрозоли и пыль, содержащие тяжелые металлы и оседавшие на почвы в радиусе до 70–80 км (Дончева и др., 1992).

Совместно с А.Т. Савичевым было проанализировано 16 образцов дерново-карбонатных почв, отобранных в четырех разрезах, вскрытых на разных расстояниях к северу от металлургического комбината. Разр. 1 вскрыт в 2 км, разр. 2 – в 5 км, разр. 3 – в 8 км, разр. 4 – в 25 км от комбината. Образцы почв были взяты в 1993 г.

В этих почвах содержание Y не определяли. Среднее содержание стронция варьирует слабо: в среднем от 131 до 171 мг/кг, оставаясь значительно ниже кларка.

Содержание бария имеет тенденцию к возрастанию по мере удаления от комбината. Вероятно, это связано с более сильной обогащенностью Ba нижнего горизонта (B)C: 396 → 417 → 466 → 496 мг Ba/кг, что отражает литогенную неоднородость подстилающей морены. Среднее содержание в почвах бария в основном ниже кларка. Среднее содержание в почвах лантана и церия выше кларка (табл. 21).

Поскольку почвы взяты на территории техногеохимической аномалии, важно установить: в какой мере содержание сверхтяжелых металлов носит генетическую (природно-геохимическую) основу, а в какой – техногенную. Для этих карбонатных почв использовали уточненный критерий техногенности Tg^{Ca}.

Доля техногенности стронция не превышала 20%, оставаясь недостоверной во всех разрезах. Доля техногенности бария Tg^{Ca} убывает по мере удаления от комбината: 25 → 17 → 17 → 9%. Для лантана по мере удаления от комбината доля техногенности Tg^{Ca} снижается в следующим порядке: 43 → 23 → 25 → 18%. Таким образом, в максимальной степени лантан накапливается в верхнем слое почвы вблизи комбината. Для церия по мере удаления от комбината доля техногенности Tg^{Ca} снижается в следующим порядке: 42 → 22 → 17 → 3%. И для церия максимальное накопление приходится на верхний слой почвы вблизи комбината.

Таким образом, степень техногенности редкоземельных металлов выше, чем тяжелых щелочноземельных. Значения техногенности La и Ce доходят до 30–43%. Это отражает аккумулятивный характер профильного распределения La и Ce в зоне техногеохимической аномалии, тогда как на фоновых территориях в гумидных ландшафтах характерно их элювиальное распределение (Иванов, 1997; Переломов, 2007).

Таблица 21. Содержание сверхтяжелых металлов в дерново-карбонатных почвах Череповецкой техногеохимической аномалии, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Sr	Ba	Ba:Sr	La	Ce	Ce:La
2 км от комбината, разр. 1							
Ап	0–10	163	492	3.0	47	69	1.5
	10–20	168	490	2.9	44	68	1.5
B1	30–47	Не опр.	527	Не опр.	50	74	1.5
Cca	70–85	141	396	2.8	29	43	1.5
Среднее		157	476	3.0	42	63	1.5
5 км от комбината, разр. 2							
Ап	10–20	164	471	2.9	39	58	1.5
B1g	30–38	163	529	3.2	44	65	1.5

B2gca	38–60	Не опр.	481	Не опр.	35	46	1.3
Cgca	60–96	152	417	2.7	32	48	1.5
Среднее		160	474	3.0	37	54	1.4
8 км от комбината. разр. 3							
Ап	0–10	149	509	3.4	44	62	1.4
	10–20	104	493	4.7	39	64	1.6
AB	30–42	Не опр.	515	Не опр.	49	66	1.3
BCca	66–85	140	466	3.3	36	57	1.6
Среднее		131	496	3.8	42	62	1.5
25 км от комбината, разр. 4							
Ап	0–10	167	520	3.1	42	55	1.3
	10–20	182	520	2.9	40	57	1.4
B1	30–51	Не опр.	530	Не опр.	35	51	1.5
BC	53–66	164	496	3.0	36	56	1.5
Среднее		171	516	3.0	38	55	1.4
Кларк		300	500	1.7	34	48	1.5

Обсудим природу техногенности металлов в районе г. Череповец. Известно, что источником сверхтяжелых металлов является производство минеральных фосфорных удобрений, редкоземельных и черных металлов (Се используется при легировании высокопрочного чугуна и железных сплавов), а также – сжигание на тепловых станциях углей, обогащенных редкоземельными металлами (Иванов, 1997). Так, сжигаемый на Череповецкой ТЭЦ уголь Печерского бассейна содержит в среднем 24 мг Се/кг и 15 мг La /кг (Иванов, 1974); при зольности в 20% зола содержит 120 мг Се/кг и 75 мг La /кг, что значительно превышает содержание редкоземельных металлов в данной почве. Барий содержится в пыли цехов литья и обработки чугуна (Иванов, 1994).

Ревдинская техногеохимическая аномалия. Эта аномалия сформировалась под влиянием выбросов Средне-Уральского медеплавильного завода. Завод расположен в районе Первоуральско-Ревдинского промышленного узла в Свердловской обл. Атмосферные выбросы завода содержат двуокись серы, фтористый водород, а аэрозоли включают ряд тяжелых металлов: Cu, Zn, As, Cd и др. (Мещеряков, Прокопович, 2003). Территория находится в подзоне южной тайги Среднего Урала, лесистость более 60%. Почвы серые лесные глинистые и тяжелосуглинистые.

Проанализированы почвы в четырех разрезах. Разр. 1 вскрыт в техногенной пустыни в 0.5 км к востоку от завода по господствующей розе ветров; разр. 2 – в импактной зоне в 1 км к западу от завода; разр. 3 – в буферной зоне в 7 км к западу от завода и разр. 4 – на фоновой территории в 30 км к западу от завода. В верхнем слое почвы в разр. 1 почва сильно подкислена: pH_{H_2O} 4.6. По мере удаления от завода кислотность почвы снижается. Образцы отобраны в 2000 г.

В почвах среднее содержание церия значительно выше кларка, а бария и лантана немного выше кларка (табл. 22). Среднее содержание стронция в почвах ниже кларкового, но есть различия. Среднее содержание Sr достигает максимума в техногенной пустыне (151 мг/кг). То же относится и к барию. Его среднее содержание выше фона как в техногенной пустыне, так и в импактной зоне (770 и 604 мг/кг). Техногенность бария выше, чем стронция, о чем говорят более высокие средние значения модуля Ba:Sr вблизи медеплавильного комбината (4.8 и 5.7) против 3.6 на фоновой территории.

Таблица 22. Содержание сверхтяжелых металлов в почвах Ревдинской техногеохимической аномалии, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Sr	Ba	Ba:Sr	Y	La	Ce	La:Y	Ce/La	Ce:Y
Техногенная пустыня. Разр. 1										
A0A1	0–2	188	1297	6.9	29	37	54	1.3	1.5	1.9
AB1	2–13	134	528	3.9	26	39	67	1.5	1.7	2.6
B	13–40	131	484	3.7	26	34	63	1.3	1.8	2.4
Среднее		151	770	4.8	27	37	61	1.4	1.7	2.3
Импактная зона. Разр. 2										
A0	0–2	240	967	4.0	24	29	38	1.2	1.3	1.6

A1g	2–10	107	720	6.7	36	35	53	1.0	1.5	1.5
A2g	10–22	109	506	4.6	27	32	59	1.2	1.8	2.2
B1g	22–44	83	474	5.7	29	34	50	1.2	1.5	1.7
B2	44–63	77	448	5.8	40	26	46	0.6	1.8	1.1
BC	63–70	69	510	7.4	48	33	54	0.7	1.6	1.1
Среднее		114	604	5.7	34	31	50	0.9	1.6	1.5
Буферная зона. Разр. 3										
A1′	6–11	105	502	4.8	39	36	65	0.9	1.8	1.7
A1″	11–18	101	506	5.0	39	48	86	1.2	1.8	2.2
A2B	18–32	100	471	4.7	37	43	89	1.2	2.1	2.4
B1	32–50	103	489	4.7	38	43	85	1.1	2.0	2.2
B2	50–63	97	469	4.8	41	42	83	1.0	2.0	4.0
BC	63–70	92	461	5.0	42	48	89	1.1	1.8	2.1
Среднее		100	483	4.8	39	43	83	1.1	1.9	2.4
Фоновая территория. Разр. 4										
A1	2–10	146	518	3.5	34	36	66	1.0	1.8	1.9
A2B	10–22	154	507	3.3	36	33	68	0.9	2.1	1.9
B1	22–44	142	505	3.6	33	40	75	1.2	1.9	2.3
B2	44–63	130	491	3.8	34	37	67	1.1	1.8	2.0
BC	63–90	127	482	3.8	37	36	69	1.0	1.9	1.9
Среднее		140	501	3.6	35	36	82	1.0	1.8	2.0
Кларк		300	500	1.7	40	34	48	0.9	1.4	1.2

Среднее содержание иттрия выше в буферной и фоновой зонах (35–39 против 27–34 мг/кг вблизи завода), что можно отнести за счет неоднородности территории Ревдинской геохимической аномалии. На расстоянии 7–30 км от завода подстилающие породы отличаются от близлежащих, повышенным содержанием по крайней мере двух редкоземельных металлов (Y и Ce). Особенно это заметно для церия. Его среднее содержание заметно выше в буферной и фоновой зонах: 82–83 против 50–61мг/кг вблизи завода. В связи с этим обратим внимание на необычно высокое отношение Ce:Y в почвах Ревдинской геохимической аномалии, которое варьирует от 1.5 до 2.4, значительно превышая кларковый модуль – 1.2.

Поскольку почвы взяты на территории техногеохимической аномалии, важно установить: в какой мере содержание сверхтяжелых металлов носит генетическую (природно-геохимическую) основу, а в какой – техногенную. Для этого использовали критерий *Tg*. При подсчете показателя техногенности *Tg* было обращено внимание на то, что в импактной зоне в отличие от Sr и Ba максимум редкоземельных металлов приходится не на подстилку A0, а на гумусовый гор. A1g. С учетом этого обстоятельства и подсчитывали значение показателя техногенности *Tg* (табл. 23).

Таблица 23. Доля техногенности *Tg* металлов в почвах Ревдинской техногеохимической аномалии, % от валового.

Разрез, почва	Sr	Ba	Y	La	Ce
1. Техногенная пустыня	**43**	**70**	**26**	**25**	6
2. Импактная зона	**84**	**72**	**30**	**51**	**47**
3. Буферная зона	**45**	**43**	**32**	17	15
4. Фоновая территория	**43**	**38**	**28**	**34**	**31**

Примечание. Жирным шрифтом выделена достоверная техногенность с *Tg* > 20%.

Видно, что высокотехногенные металлы – Sr и Ba, низкотехногенный – Ce. Интересно, что наиболее высока доля техногенности сверхтяжелых металлов не в техногенной пустыни в разр. 1, а в импактной зоне в разр. 2. Это правило соблюдается и для других тяжелых металлов и металлоидов. Действительно, в поверхностных гор. A0 техногенной пустыни и импактной зоны накопилось мышьяка соответственно 257 и 1106, свинца 1148 и 4564, меди 1476 и 8730, цинка: 969 и 2529 мг/кг. Содержание тяжелых элементов в импактной зоне в 2–6 раз выше, чем в техногенной пустыни. Это различие сказалось на значениях техногенности тяжелых элементов. В техногенной пустыни техногенность As, Pb, Cu, Zn составила 76–85%, тогда как в импактной зоне она достигла 99–100%. В чем же причина сравнительно слабого накопления тяжелых элементов в техногенной пустыни? Вероятно, в том, что техногенная пустыня

образовалась на склоне, с которого поверхностный загрязненный слой почвы смывается за счет водной эрозии. Здесь с глубины 2 см начинается иллювиальный горизонт.

Таким образом, на территории Ревдинской аномалии техногенность Sr, Ba, Y, La, Ce ниже техногенности As, Pb, Cu, Zn, но сопоставима с техногенностью Ga (0–92 %) и выше техногенности Ni (0–50%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разделение тяжелых металлов и металлоидов на собственно тяжелые и сверхтяжелые нам кажется продуктивным, поскольку свойства элементов этих двух групп, как показано в книге, заметно различаются. После такого разделения становится особенно заметна разница в изученности элементов обеих групп. Если тяжелые металлы и металлоиды в целом изучены в почвах сравнительно хорошо, хотя имеется и ряд не достаточно изученных элементов, то сверхтяжелые элементы, кроме бария, свинца и ртути, исследованы плохо. Во многом такое положение связано с проблемой идентификации элементов, которая сейчас частично решается с внедрением нового ретгенорадиометрического метода, пригодного для трех элементов в почвах: Ba, La, Ce. В последней главе книги показано, что изучение этих металлов оказалось весьма полезным.

Первоочередной задачей, стоящей перед почвоведами-геохимиками, следует считать составление Всероссийского перечня техногеохимических аномалий, в первую очередь, для загрязнений тяжелыми и сверхтяжелыми металлами и металлоидами. Кроме точных координат аномалии, необходимо будет указать ее площадь и объем, средневзвешенную степень превышения ПДК сверхтяжелыми металлами и металлоидами, средневзвешенную степень загрязнения почв и отвалов, например, с помощью модифицированного показателя Саета, средневзвешенную долю наиболее подвижных соединений токсичных элементов. Это минимум информации о техногеохимических аномалиях. После обсуждения проблемы этот список характеристик следует расширить. Формирование перечня техногеохимических аномалий можно начать с формализации опубликованных данных о крупнейших из них, таких, как Череповецкая, Магнитогорская, Ревдинская, Хибинские, Норильская и др. Вероятно, опубликованных данных окажется недостаточно, что потребует, экспедиционных работ, с привлечением местных научных организаций. Проранжировав техногенные аномалии по степени их опасности для окружающей среды и человека, мы сможем узнать, с каких объектов следует начать ремедиацию.

Сейчас особенно ясно, что изучение тяжелых и сверхтяжелых элементов в почвах – интереснейшая проблема, которая ждет своих исследователей, особенно молодых специалистов: почвоведов, геохимиков, агрохимиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абашеева Н.Е., Кожевникова Н.М., Меркушева М.Г., Убугунов Л.Л., Маладаев А.А., Солдатова З.А. Влияние лантана и неодима на нитрификационную способность почвы, урожаи кукурузы и гороха // Агрохимия. 2005. № 2. С. 55-60 с.

Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.

Большаков В.А., Водяницкий Ю.Н., Борисочкина Т.И., Кахнович З.Н.. Мясников В.В. Методические рекомендации по оценке загрязненности городских почв и снежного покрова тяжелыми металлами. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1999. 31 с.

Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И., Сорокин С.Е, Граковский В.Г. Аэрогенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1993. 90 с.

Борисочкина Т.И., Водяницкий Ю.Н. Загрязнение агроландшафтов России тяжелыми металлами: источники, масштабы, прогнозы // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2007. № 60. С. 82-89.

Бронникова М.А., Таргульян В.О. Кутанный комплекс текстурно-дифференцированных почв. М.: Академкнига, 2005. 197 с.

Бутовский Р.О. Тяжелые металлы как техногенные химические загрязнители и их токсичность для почвенных беспозвоночных животных // Агрохимия. 2005. № 4. С. 73-91.

Витковская С.Е., Дричко В.Ф. Сурьма в окружающей среде // Агрохимия. 1998. № 6. С. 86-90.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005а. 109 с.

Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005б. 95 с.

Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008а. 164 с.

Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. 2008б. № 9. С. 87-94.

Водяницкий Ю.Н., Большаков В. А., Сорокин С.Е., Фатеева Н.М. Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 1995. № 4. С. 498-507.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1399-1408.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сатаев Э.Ф., Власов М.Н. Влияние железосодержащих пигментов на цвет почв на аллювиальных отложениях Средне-Камской равнины // Почвоведение. 2007. № 3. С. 318-330.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лесовая С.Н., Сатаев Э.Ф., Сивцов А.В. Образование оксидов марганца в почвах // Почвоведение. 2004. № 6. С. 663-675.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лобанова Е.С. Загрязненность тяжелыми металлами и металлоидами почв г. Пермь // Агрохимия. 2009. № 4. С. 60-68.

Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1171-1180.

Водяницкий Ю.Н., Мергелов Н.С., Горячкин С.В. Диагностика оглеения в условиях низкого содержания оксидов железа (на примере почв тундры Колымской низменности) // Почвоведение. 2008. № 3. С. 261-279.

Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Васильев А.А., Лобанова Е.С. Чащин А.Н., Прокопович Е.В. Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в промышленно загрязненных почвах // Почвоведение. В печати.

Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В. Образование педогенных (гидр)оксидов Fe и Mn: ферригидрита, фероксигита, вернадита // Почвоведение. 2004. № 8. С. 986-999.

Ворончихина Е.А., Ларионова Е.А. Основы ландшафтной хемоэкологии. Пермь, 2002. 146 с.

Гаврилова И.П. Касимов Н.С. Практикум по геохимии ландшафта. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 72 с.

Горбатов В.С. Устойчивость и трансформация тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение. 1988. № 1. С. 35-43.

Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году // Мин. природных ресурсов и экологии. М., 2008. 503 с.

Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бином, 2008. Т. 1. 607 с. Т. 2. 670 с.

Добровольский В.В. Гипергенез четверичного периода. М.: Недра, 1966. с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: ACADEMIA, 2003. 397 С.

Дончева А.В. Казаков Л.К., Калуцков В.Н. Ландшафтная индикация загрязнений природной среды. М.: Экология, 1992.

Еремченко О.З., Москвина Н.В. Свойства почв и техногенных поверхностных образований в районах многоэтажной застройки г. Пермь // Почвоведение. 2005. № 7. С. 782-789.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1994. Кн. 1. 303 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1996а. Кн. 3. 351 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1996б. Кн. 4. 407 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1997. Кн. 6. 606 с.

Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 236 с.

Инишева Л.И.. Езупенок Е.Э. Содержание химических элементов в торфах верхового типа // Современные проблемы загрязнения почв: II Межд. научн. конф. М., 2007. Т. 2. С. 63-67.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.

Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1975. 336 с.

Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат,1986. 269 с.

Листова Л.П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 120 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.

Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах. М.: Наука, 1966. 283 с.

Мещеряков П.В., Прокопович Е.В. Экологические условия формирования гумусовых веществ в зоне влияния СУМЗа // Экология. 2003. № 4. С. 314-317.

Минеев В.Г. Агрохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. 719 с.

Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 166 с.

Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменения литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370-382.

Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск ун-та, 1985. 376 с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.

Панин М.С. Формы соединений марганца в почвах средней полосы восточного Казахстана // Почвоведение. 1986. № 8. С. 128-134.

Панин М.С., Бирюкова Е.Н., Мотузова Г.В. Валовое содержание и фракционный состав соединений тяжелых металлов в ризосфере *Artemisia absinthium L.* в условиях техногенного загрязнения г. Усть-Каменогорска и его окрестностей // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. научн. конф. М.: 2007. Т. 1. С. 189-192.

Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85-96.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 340 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 768 с.

Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пущино, 1997. 164 с.

Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца(II) почвами // Почвоведение. 2001. № 4. С. 418-429.

Практикум по агрохимии / Под. ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 689 с.

Протасова Н.А.. Щербаков А.П. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземью. Воронеж. Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2003. 367 с.

Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука, Сиб. отд, 1971. 92 с.

Савенко В.С. О процессах формирования железо-марганцевых конкреций (физико-химический анализ) // Геохимия. 1990. № 8. С. 1151-1160.

Савич В.И.. Федорин Ю.В.. Химина Е.Г. Тощева Г.П.. Шевченко А.В.. Щербаков А.Ю. Почвы мегаполисов, их экологическая оценка, использование и создание (на примере г. Москвы). М.: Агробизнесцентр, 2007. 652 с.

Савичев А.Т., Водяницкий Ю.Н. Определение содержание бария, лантана и церия в почвах рентгенорадиометрическим способом // Почвоведение. 2009. № 13.

Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенфлуоресцентный анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 2000. № 12. С. 71-74.

Садовникова Л.К., Зырин Н.Г. Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-геохимическом мониторинге // Почвоведение. 1985. № 10.

Самонова О.А. Редкоземельные элементы: лантан, цезий, самарий, европий – в лесостепных почвах Приволжской возвышенности // Почвоведение. 1992. № 6. С. 45-50.

Состояние и охрана окружающей среды в Пермской области в 2003 году. Пермь: ПГТУ, 2004. С. 54-56.

Фузайлов Ю.М. О биологической роли сурьмы в организме // Мед. журн. Узбекистана. 1984. № 8. С. 72-73.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Тюрюканов А.Н. Березовская В.В., Сивцов А.В. К геохимии и минералогии марганца и железа в молодых продуктах гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 7. С. 5-24.

Эколого-географические закономерности эволюции почв и почвенного покрова мелиорируемых земель Нечерноземья / Под ред. М.С. Симаковой и Л.Л. Шишова. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1999. 372 с.

Adriano D.C. Trace elements in terrestrial environment. New York, Berlin, Heidelberg, Tokio: Springer-Verlag, 1986. 533 p.

Ainsworth C.C., Girvin D.C., Zachara J.M., Smith S.C. CrO_4^{2-} adsorption on goethite: Effects of aluminium substitution // Soil Sci. Soc. Am. J. 1989. V. 53. P. 411-418.

Ambe S. Adsorption-kinetics of antimony(V) ions onto alfa-Fe_2O_3 surfaces from an aqueous-solution // Langmuir. 1987. V. 3. P. 489-493.

Balistrieri L.S., Choa T.T. Selenium adsorption by goethite // Soil Sci. Soc. Am. J. 1987. V. 51. P. 1145-1151.

Barnett M.J., Harris L.A., Tufner R.R., Stevenson R.J., Henson T.J., Melton R.C., Hoffman D.P. Formation of mercuric sulfide in soil // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 3037-3043.

Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319-5326.

Baylock M.J., James B.R. Redox transformation and plant uptake of Se resulting from root-soil interactions // Plant Soil. 1994. V. 158. P. 1-17.

Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Nealson K.H., Aguilar C. Iron isotope biosignatures // Science. 1999. V. 285. P. 1889-1892.

Beauchemin S., Kwong Y.T.J. Impact of redox conditions on arsenic mobilization from tailings in a wetland with neutral drainage // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 6297-6303.

Belzile N., Chen Y.W., Wang Z.J. Oxidation of antimony(III) by amorphous and manganese oxyhydroxides // Chem. Geol. 2001. V. 174. P. 379-387.

Benner S.G., Blowes D.W., Gould W.D., Herbert R.B., Jr., Ptacek C.J. Geochemistry of permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 2793-2799.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 479. N 2. P. 233-248.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennet T.A., Puls R.W.J. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers // Contam. Hydrol. 2000. V. 45. P. 123-137.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. In situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 3348-3357.

Bolton Jr. H., Li S.W., Workman D.J., Girvin D.C. Biodegradation of synthetic chelates in subsurface sediments from southeast coastal plain // J. Environ. Qual. 1993. V. 22. P. 125-132.

Bostick B.C., Hansel C.M., La Force M.J., Fendorf S. Seasonal fluctuations in zinc speciation within a contaminated wetland // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 3823-3829.

Bowen H. J. M. Trace elements in biochemistry. London–N.Y.: Acad. Press, 1966. 241 p.

Bowen H. J. M. Environmental chemistry of elements. N.Y.: Acad. Press, 1979. 333 p.

Brannon J.M., Patrick W.H. Fixation and mobilization of antimony in sediments // Environ. Pollut. 1985. V. 9B. P. 107-126.

Braun J.J., Viers J., Dupre B., Polve M., Ndam H., Muller J.P. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, east Cameroon: The implication for the present dynamics of soil covers of the humid tropical regions // Ceochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 62. P. 273-299.

Brett I.J., Banfield J.F. Microbial communities in acid mine drainage // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. V. 44. P. 139-152.
Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3388-3395.
Cao X.D., Chen Y., Wang X.R., Deng X. H. Effects of redox potential and pH value on the release of rare elements from soil // Chemosphere. 2001. V. 44. P. 655-661.
Charlet L., Manceau A. In situ characterization of heavy metal surface reactions: The chromium case // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992. V. 46. P. 97-108.
Cooper D.C., Picardal F., Coby A.J. Interactions between microbial iron reduction and metal geochemistry: effect of redox cycling on transition metal speciation in iron bearing sediments // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 1884-1891.
Cooper D.C., Picardal F., Rivera J., Talbot C. Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* 2000 // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 100-106.
Cotter-Howells J.D., Caporn S. Remediation of contaminated soils by formation of heavy metal phosphates // Appl. Geochem. 1996. V. 11. P. 335-342.
Cotter-Howells J.D., Cheampness P.E., Charnock J.M., Pattrick R.A.D. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS // Eur. J. Soil Sci. 1994. V. 45. P. 393-402.
Crecelius E.A., Bothner M.N., Carpenter R. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound // Environ. Sci. Technol. 1975. V. 9. P. 325-333.
Cullen W.R., Reomer K.J. Arsenic speciation in the environment // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 713-764.
Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbary H., Morales M. Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 2335-2347.
Davis J.A., Leckie J.O. Surfase ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions // J. Colloid Iterface Sci. 1980. V. 74. P. 32-43.
Davies S.H.R., Morgan J.J. Manganese(II) oxidation-kinetics on metal-oxide surfaces // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 129. P. 63-77.
Dermatas D., Chrysochoou M., Moon D.H., Grabb D.G., Wazne M., Christodoulatos C. Ettringite-induced heave in cromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5786-5792.
Dixon J.B., Skinner H.C.W. Manganese minerals in surface environments // Biomineralization processes of Fe and Mn. Catena Suppl. 1992. V. 21. P. 31-50.
Dhillon K.S., Dhillon S.K. Distribution and management of seleniferous soils // Adv. Agron. 2003. V. 79. P. 119-184.
Domagalski J. Mercury and methylmercuryin water and sediment of the Sacramento River Basin, California // Appl. Geochem. 2001. V. 16. P. 1677-1691.
Dodge C.J., Francis A.J. Photodegradation of uranium-citrate complex with uranium recovery // Environ. Sci. Technol. 1994. V. 31. P. 3062-3067.
Eary L.E., Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions // Soil Sci. Soc. Am. J. 1991. V. 55. P. 676-683.
Egli T. Biodegradation of metal-complexing aminopolycarboxylic acids // J. Biosci. Bioeng. 2001. V. 92. P. 89-97.
El Bilali L., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments // Appl. Geochem. 2002. V. 17. P. 1171-1181.
Fendorf S., Wielinga B.W., Hansel C.M. Chromium transformation in natural environments: The role biological and abiological processes in chromium(VI) reduction // Int. geol. Rev. 2000. V. 42. P. 691-701.
Fendorf S.E., Zasoski R.J. Chromium(III) oxidation by gamma-MnO_2: I. Characterization // Environ. Sci. Tech. 1992. V. 26. P. 79-85.
Filliela M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence // Earth-Sci. Rev. 2002a. V. 57. P. 125-176.
Filliela M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // Earth-Sci. Rev. 2002b. V. 59. P. 265-285.
Flower B.A., Goerring P.L. Antimony // Metals and their compounds environ: Occurrence, analysis and biol. relevance. Weinheim, 1991. P. 743-750.
Ford R.G., Scheinost A.C. Scheckel K.G., Sparks D.L. The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 3140-3144.
Ford R.G., Sparks D.L. The nature of Zn precipitates formed in the presence of pirophyllite // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 2479-2483.

Fredrickson G.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Duff M.C. Gorby Y.A., Li S.-M., Krupka K.N. Reduction of U(VI) in goethite (α-FeOOH) suspensions by dissimilatory metalrevusing bacterium // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 3085-3098.

Frenkel A.I., Korshin G.V., Ankudinov A.L. XANES study of Cu^{2+}-binding sites in aquatic humic substances // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 2138-2142.

Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. Surface chemistry of ferrigydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecitation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2271-2783.

Gardiner J. Complexation of trace metal by ethylendiaminetetraacetic acid (EDTA) in natural waters // Water Res. 1976. V. 10. P. 507-514.

Ghiorse W.C., Ehrlich H.L. Microbial biomineralization of iron and manganese // Biomineralization processes of Fe and Mn. Catena Suppl. 1992. V. 21. P. 75-99.

Goldberg S., Glaubig R.A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 52. P. 1297-1300.

Gorby Y.A., Lovley D.R. Enzymatic uranium precipitation // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 205-207.

Grafe M., Eick M.J., Grossel P.R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 1680-1687.

Gray J.E., Theodorakos P.M., Bailey E.A., Tirner R.R. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream sediment, stream water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, U.S.A. // Sci. Total. Environ. 2000. V. 260. P. 21-33.

Hansel C. M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 2977-2992.

Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // J. Env. Qual. 1977. V. 6. P. 402-407.

Hesterberg D., Chou J.W., Hutchison K.J., Sayers D.E. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 2741-2745.

Hesterberg D., Sayers D.E., Zhou W.Q., Plummer G.M., Robarge W.P. X-ray absorption spectroscopy of lead and zinc speciation in contaminated groundwater aquifer // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2840-2846.

Hinck M.L., Ferguson J.F., Puhakka J.A. Resistance of EDTA end DTRA to aerobic biodegradation // Water Sci. Technol. 1997. V. 35. P. 25-31.

Huang J.W., Chen J., Berti W.R., Cunningham S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 800-805.

Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamle G., Hazemann J.L., Chateinger D. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by µ-PIXE, µ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis // Cheochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 1549-1567.

Isaure M.P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A. Zink mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques // Cheochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 1173-1198.

Jackson B.P., Miller W.P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorbtion of arsenic and selenium species from iron oxides // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. V. 64. P. 1616-1622.

Jain A., Loeppert R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrigydrite // J. Env. Qual. 2004. V. 29. P. 1422-1430.

James B.R., Bartlett R.J. Behavior of chromium in soils. 5. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil // Environ. Sci. Technol. 1983. V. 12. P. 169-172.

Johnson J., Schewel L., Graedel T.E. The contemporary anthropogenic chromium cycle // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7060-7069.

Jopony M., Young S.D. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils // European J. soil Sci. 1994. V. 45. P. 59-70.

Juillot F., Morin G., Ildefonce P., Trainor T.P., Benedetti M., Laurence G., Calas G., Brown G.E. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions // Am. Mineral. 2003. V. 88. P. 509-2526.

Karlsson T., Persson P., Skyllberg U. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy evidence for the complexation of cadmium by reduced sulfur groups in natural organic matter // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 3048-3055.

Kim C.S., Brown G.F., Rytuba J.J. Characterization and speciation mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy // Sci. Total Environ. 2000. V. 261. P. 157-168.
Kim C.S., Bloom N.S., Rytuba J.J., Brown G.E. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: A comparison of speciation methods // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 5102-5108.
King J.K., Harmon S.M., Fu T.T., Gladden J.B. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 859-870.
Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2163-2190.
Kwong Y.T.J., Roots J.F., Roach P., Kettley W. Post-mine metal transport and attenuation in the Kenj Hill mining district, central Yukon, Canada // Environ. Geol. 1997. V. 30. P. 98-107.
Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D., Kemner K.M., O'Conner S.M., Coates J.D. Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of Fe(II) // Appl. Environ. Microbiol. 2002. V. 68. P. 2704-2710.
La Force M.J., Hansel C.M., Fendorf S. Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with Fe in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 3937-3943.
Land M., Ohlander B., Ingri J., Thunberg J. Solid speciation and fractionation of rare elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction // Chem. Geol. 1999. V. 160. P. 121-138.
Leuz A.-K., Johnson C.A. Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O_2 and H_2O_2 in aqueous solutions // Geochim. Cosmohim. Acta. 2005. V. 69. P. 1165-1172.
Leuz A.-K., Monch H., Johnson C.A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7277-7282.
Liu F., Colombo C., Adamo P., He J.Z., Violante A. Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 661-670.
Lovley D.R., Phillips E.J.P. Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2228-2234.
Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. In situ lead immobilization by apatite // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 1803-1810.
Mackay D. M., Cherry J.A. Groundwater contamination: pump and treat remediation // Environ. Sci. Technol. 1989. V. 23. P. 630-636.
Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1540-1552.
Manceau A., Drits V.A., Silvester E., Bartoli C, Lanson B. Structural mechanism of Co^{2+} oxidation by phyllomanganate buserite // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 1150-1175.
Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J-L., Chateigner D., Lamble G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // American J. Sci. 2000. V. 300. P. 289-343.
Manceau A., Llorca S., Calas G. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbalone from New Caledonia // Geochim. Cosmohim. Acta. 1987. V. 51, P. 105-113.
Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Enviromental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341-428.
Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Prous O., Geoffroy N., Lanson B. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clay soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // Geocim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2467-2483.
Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A. Geoffroy N., Sposito G., Pad-more H.A. Molecular-scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 75-80.
Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 2383-2388.
Manning B.A., Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 121-131.
Martens D.A., Saurez D.L. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils, and evaporation basin soils of California // J. Environ. Qual. 1997. V. 26. P. 424-432.

Martinez C.E., Bazilevskaya K.A., Lanzirotti A. Zinc coordination to multiple ligand atoms in organic-rich surface soils // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5688-5695.

Martinez C.E., McBride M.B., Kandianis M.T., Duxbury J. M., Yoon S., Bleam W.F. Zinc-sulfur and cadmium-sulfur association in metalliferous peats: evidence from spectroscopy, distribution coefficients, and phytoavailability // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 3683-3689.

Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in coastal diatom // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1835-1845.

McBride M.B. Transition metal binding in humic acids: An ESP study // Soil Sci. 1978. V. 126. P. 200-209.

McBride M.B., Sauve S., Hendershot W. Solubility control Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils // European J. Soil Sci. 1997. V. 48. P. 337-346.

Minarik L., Zigova A., Bendl J., Skrivan P., Stastny M. The behavior of rare elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia // Sci. Total Environ. 1998. V. 211. P. 101-111.

Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7270-7276.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.-C., Elbazpoulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G. Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 1705-1712.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown J.E. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 420-434.

Morrison S.J., Metzler D.R., Carpenter C.E. Uranium precipitation in a permeable reactive barrier by progressive irreversible dissolution zerovalent iron // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 385-390.

Munthe J., Lyven B., Parkman H., Lee Y-H., Iverfeldt A., Haraldsson C., Verta M.P. Mobility and methylation of mercury in forest soils development of in-situ stable isotope tracer technique and initial results // Water, Air, Soil Pollut. 2001. P. 385-393.

Nachtegaal M., Sparks D.L. Effect of iron oxide coating on zinc sorption mechanisms at the clay-minerals/water interface // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 276. P. 13-23.

Neal R.H., Sposito G. Selenate adsorption on Alluvial soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1987. V. 53. P. 70-74.

Neal R.H., Sposito G., Holtzclaw K.M., Traina S.J. Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects // Soil Sci. Soc. Am. J. 1987. V. 51. P. 1161-1165.

Nowack B., Xue H., Sigg L. Influence of natural and anthropogenic ligands on metal transport during infiltration of river water to groundwater // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 866-872.

Ohlander B., Ingri J., Land M., Schonberg H. Change of Sm-Nd isotope composition during weathering of till // Ceochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 813-820.

Ostergren J. D., Brown G.E., Parks G.A., Tingle T.N. Quantitative speciation of lead in selected mine tailing from Leadvill, Co. // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. N 10. P. 1627-1636.

Paktung D., FosterA., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketza River mine tailings using X-ray adsorptoin spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2067-2074.

Palumbo B., Bellanca A., Roe M.J. Trace metals partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy // Chem. Geol. 2001. V. 173. P. 257-269.

Panfili F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T.A., Bert V., Laboudigue A., Marcus M.A., Ahamdach N., Libert M.F. Effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal components analysis // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 2265-2284.

Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2039-2044.

Park C.H., Keyhan M., Wielinga B.W., Fendorf S., Matin A. Purification to homogeneity and characterization of novel Pseudomonas pytida chromate reductase // Appl. Environ. Microbial. 2000. V. 66. P. 1788-1795.

Pickering I.J., Brown G.E., Jr., Tokunaga T.K. Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 2456-2459.

Pickering I.J., George G.N., Fleet-Stalder V.V. Chasteen T.G., Prince R.C. X-ray absorption spectroscopy of selenium-containing amino acids // J. Biol. Inorg. Chem. 1999. V. 4. P. 791-794.

Post J.E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3447-3454.

Pratt A.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2492-2498.

Prudencio M.I., Braga M.A.S., Gouveia M.A. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts // Chem. Geol. 1993. V. 107. P. 121-254.

Quentel F., Filella M., Elleouet C., Madec C.L. Kinetic studies on Sb(III) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 2843-2848.

Robson A.D. Zinc in soil and plants / Australia: Klumer Acad. Publ. 1993.

Rochette E.A., Bostick B.C., Fendorf S. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 4714-4720.

Ross D.S., Hales H.C., Shea-McCarthy G.C. Lanzirotti A. Sensitivity of soil manganese oxides: drying and storage reduction // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 736-743.

Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S., Johnson-Maynard J.L., Moller G. Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 462-467.

Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Johnson-Maynard J.L., Gunter M.E., Moller G. Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from Western US Phosphate Resource Area // Geochem. Trans. 2005. V. 6. P. 1-11.

Rytuba J. Mercury mine drainage and processes that control environmental impact // Sci. Total Environ. 2000. V. 260. P. 57-71.

Salt D.E., Prince R.C., Baker A.J.M., Pickering I.J. Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 713-717.

Santillan-Medrano J., Jurinak J.J The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation // Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1975. V. 39. P. 851-858.

Sarret G., Balesdent J., Bauziri L., Garnier J.M., Marcus M.A., Geffroy N., Panfili F., Manceau A. Zn speciation in the organic horizon of contaminated soil by micro-X-ray fluorescence micro- and powder-EXAFS spectroscopy, and isotopic dilution // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 2792-2801.

Sarret G., Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J.-L. Traverse A., Martinez C.E., Manceau A. Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri* // Plant Physiol. 2002. V. 130. P. 1815-1826.

Sass B.M., Rai D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2228-2232.

Satroutdinov A.D., Dedyukhina E.G., Chistyakova T.I., Witschel M., Minkevich I.G., Eroshin V.K., Egli T. Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103 // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 1715-1720.

Sauve S., Manna S., Turmel M.-C., Roy A.G., Courchesne F. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of forest soil // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 5191-5196.

Savage K.S., Tingle T.N., O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 1219-1244.

Scheinost A.C., Krerzchmar R.S., Prister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray absorptoin spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5021-5028.

Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I.O., Krerzchmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 3299-3312.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.l. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 4155-4170.

Shadfan H., Dixon J.B., Calhoun F.G. Iron oxide properties versus strength of ferruginous crust and globules in soils // Soil Sci. 1985. V. 140. P. 317-325.

Shotuk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J.D., Reese S., Van Der Knapp W.O. History of atmospheric lead deposition since 12.370 ^{14}C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland // Science. 1998. V. 281. P. 1635-1640.

Skyllberg U.L., Xia K., Bloom P.R., Nater E.A., Bleam W.F. Binding of Hg(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects // J. Environ. Qual. 2000. V. 29. P. 855-865.

Sladek C., Gustin M.S. Avaluation of sequential and selective extaction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste // Appl. Geochem. 2003. V. 18. P. 567-576.

Speidel D.H., Agnew A.F. The natural geochemistry of our environment. Boulder (Col.): Westview press, 1982. 214 p.

Strawn D., Doner H., Zavarin M., McHugo S. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyretic shale materials // Geoderma. 2002. V. 108. P. 237-257.

Tamura H., Goto K., Nagayama M. Effect of ferric hydroxide on oxygenation of ferrous-ions in neutral solutions // Corros. Sci. 1976. V. 16. P. 197-207.

Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horiuchi M., Satta N., Takeda N., Oshita k., Yoneda M., Morisawa S., Tanaka T. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure // Anal. Sci. 2005. V. 21. P. 769-773.

Takahashi Y., Minamikawa R., Hattori H.K., Kurishima K., Kihou N., Yuita K., Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 1038-1044.

Thanabalasingam P., Pickering W.F. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Fe, Mn, and Al // Water, Air, Soil, Pollut. 1990. V. 49. P. 175-185.

Tighe M., Lockwood P., Wilson S. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid // J. Environ. Monit. 2005. V. 7. P. 1177-1185.

Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S. Mapping of selenium concentrations in soil aggregates with synchrotron X-ray fluorescence microprobe // Soil Sci. 1994. V. 158. P. 421-434.

Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S., Nuessle P., Shea-McCarthy G. Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES spectroscopyof reactive transport // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 1092-1098.

Traina S.J., Laperche V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3365-3371.

Tripathi J.K., Rajamani V. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysre Plateau, Southern India // Ceochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 1674-1688.

Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // Plant and Soil. 2004a. V. 267. P. 191-206.

Tyler G. Vertical distribution of maior, minor, and rare elementsin Haplic Podzol // Ceoderma. 2004b. V. 119. P. 277-290.

Van der Lebie D., Schwitzguebel J.P., Glass D.J. Vangronsveld J., Baker A. Assessing phytoremediations progress in the United States and Europe // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 446A-452A.

Vandevivere P.C., Saveyn H., Verstraete W., Feijtel T., Schowanek D.R. Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1765-1770.

Violante A., Pigna M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 1788-1796.

Voegelin A., Pfister S., Scheinost A.C., Marcus M.A., Kretzshmar R. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 6616-6623.

Voegelin A., Scheinost A.C., Buhlmann K., Barmettler K., Kretzschmar R. Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column-transport and XAFS study // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 3749-3754.

Wang M.C., Chen H.M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 585-593.

Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 1972-1979.

Waybrant K.R., Ptacek C.J., Blowes D.W. Treatment of mine drainage using permeable barriers: column experiments // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 1349-1356.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. Surface chemistry of ferrigydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2251-2269.

Wedepohl K.H. The composition of the continental-crust // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 1217-1232.

Wehrli B., Stumm W. Oxygenation of vanadyl(IV) – Effect of coordinated surface hydroxyl-groups and OH^- // Langmuir. 1988. V. 4. P. 753-768.

Weisener C.G., Sale K.S., Smyth D.J.A., Blowes D.W. Field column study using zerovalent iron for mercury removal from contaminated groundwater // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 6306-6312.

Weng L.P., Temminghoff E.J., van Riemsdijk W.H. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 4436-4443.

Wielinga B., Bostick B., Hansel C.M., Rosenzweig R.F., Fendorf S. Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 2190-2195.

Wielinga B., Mizuba M.M., Hansel C.M., Fendorf S. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reduction bacteria // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 522-527.

Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // Science. 1974. V. 183. P. 1049-1069.

Wright M.T., Parker D.R., Amrhein C. Critical evaluation of ability of sequential extraction procedures to quantify of ability of selenium in sediments and soils // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 4709-4716.

Xia K., Bleam W., Helmke P.A. Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997a. V. 61. P. 2211-2221.

Xia K., Bleam W., Helmke P.A. Studies of the nature of binding of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997b. V. 61. P. 2223-2235.

Yoon S.-J., Diener L.M., Bloom P.R., Nater E.A., Bleam W.F. X-ray absorption studies of CH_3Hg^+-binding sites in humic substances // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 75. P. 1111-1121.

Zawislanski P.T., Benson S.M., Terberg R., Borglin S.E. Selenium speciation, solubility, and mobility in land-disposed dredged sediments // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2415-2420.

СОДЕРЖАНИЕ

Научное издание

ЮРИЙ НИКИФОРОВИЧ ВОДЯНИЦКИЙ

ТЯЖЕЛЫЕ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Заведующая редакционно-издательской группой

К.Т. Острикова

Редактор, компьютерная верстка Е.В. Манаховой

Лицензия на право издательской деятельности

ЛР № 020766 от 01.04.98 г.

Н/К

Подписано в печать с оригинал-макета

Формат 60 х 90 1/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л.11,5

Уч.-изд. л. Тираж 300 экз. Заказ № . Цена договорная

ГНУ Почвенный институт

им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

119017, Москва, Пыжевский пер., 7

Типография Россельхозакадемии

115598, Москва, ул. Ягодная, д. 12